

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo da ionização de hidrocarbonetos do petróleo por
APCI(+)FT-ICR MS.**

Study of the ionization of petroleum hydrocarbons by APCI(+)FT-ICR MS.

Lindamara Maria de Souza

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2018**

Lindamara Maria de Souza

**Estudo da ionização de hidrocarbonetos do petróleo por
APCI(+)FT-ICR MS.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de Concentração: Química.

Linha de Pesquisa: Química do Petróleo e Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Wanderson Romão

**VITÓRIA
2018**

Modelo de ficha catalográfica fornecido pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas da Ufes para ser confeccionada pelo autor

S719e Souza, Lindamara Maria de, 1986-
Estudo da ionização de hidrocarbonetos do petróleo por
APCI(+)FT-ICR MS. / Lindamara Maria de Souza. - 2018.
150 f. : il.

Orientador: Wanderson Romão.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Parafinas. 2. Hidrocarbonetos. 3. Ionização. 4.
Espectrometria de massas. 5. Ressonância ciclotrônica de íons. I.
Romão, Wanderson. II. Universidade Federal do Espírito Santo.
Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Estudo da Ionização de hidrocarbonetos do petróleo por
APCI(+)FT-ICR MS

Lindamara Maria de Souza

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a
obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovado em 28/08/2018 por:



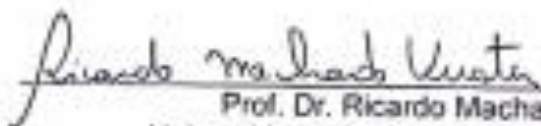
Prof. Dr. Wanderson Romão
Instituto Federal do Espírito Santo/Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



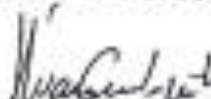
Dr. Felipe Mauro Rena Cardoso
Petrobras



Dr. Felipe Pereira Fleming
Petrobras



Prof. Dr. Ricardo Machado Kuster
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Alvaro Cunha Neto
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, 28 de Agosto de 2018

Dedico este trabalho a minha família, Mãe e Irmão. Reconheço a importância de vocês em minha formação. Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

À Deus por tanto amor, por esta conquista e por fazer sempre parte da minha vida.

À minha mãe, Glória, e meu irmão, Márcio, pelo amor incondicional em todos os momentos.

Aos amigos do laboratório de Petroleômica e Forense, Nayara, Fernanda, Lilian, Heloá, Heloísa, Larissa, Flávia, Mariana, Radigya, Eliane, Rayana, Clebson, João, Adriel e Camila pela amizade, apoio e por tornarem o ambiente de trabalho tão agradável. Aos amigos do Núcleo, em especial à Suzy, Roberta, Carlão, Cristina Luz, Samantha e Cristina Sad meus sinceros agradecimentos pela ajuda nos momentos que precisei. Ao professor Dr. Boniek Gontijo Vaz e sua aluna Géssica Vasconcelos, da Universidade Federal de Goiás, pelas análises no Orbitrap.

Ao professor Dr. Wanderson Romão pela oportunidade, orientação, aprendizagem e paciência durante toda pesquisa. Não tenho palavras para agradecê-lo.

Aos pesquisadores e professores Dr. Felipe Mauro Rena Cardoso, Dr. Felipe Pereira Fleming, Dr. Ricardo Kuster e Dr. Álvaro Cunha Neto por terem aceitado o convite para participar desta banca e por dividirem comigo parte de seus conhecimentos.

Aos professores do programa pelos ensinamentos compartilhados.

Aos amigos que pude fazer no Cenpes, em especial ao Fleming, Guilherme, Livia, Rodolfo, pelos ensinamentos, além da inesquecível convivência com todos do prédio 20. Sintam-se todos citados, estão todos no meu coração.

Ao LabPetro, CENPES e PETROBRAS pelo incentivo à pesquisa.

À Capes, pelas bolsas concedidas. À Fapes pelo financiamento.

E a todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“Eu sempre porei minha esperança em Ti e Te louvarei mais e mais.”
Salmos 71:14

E o Senhor me permite aprender cada dia mais.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas gerais de hidrocarbonetos presentes no petróleo e sua correlação.....	23
Figura 2. Depósitos de parafina.....	25
Figura 3. Esquema de um dedo-frio (a) e o loop de parafinização (b). Adaptado de Couto, 2015.....	27
Figura 4. Diagrama esquemático de um espectrômetro de massas	34
Figura 5. Ilustração da fonte de APCI.....	35
Figura 6. Ilustração o FT-ICR MS.....	37
Figura 7. Ilustração do Orbitrap MS.....	38
Figura 8. Espectros de massas obtidos por APCI(+)FT-ICR dos padrões de parafina W1–W5 preparados na concentração de 0,5 mg.mL ⁻¹ em isooctano.....	59
Figura 9. Análises de HTGC dos cinco padrões de parafinas (W1-W5). Os NCs das <i>n</i> -parafinas foram marcados acima do cromatograma com base nos tempos de retenção de <i>n</i> -parafinas modelo.....	60
Figura 10. Diagramas de classes (a) e distribuição DBE por classe HC (b) para os padrões de parafinas W1-W5 obtidos a partir de dados de APCI(+)FT-ICR MS.....	61
Figura 11. Gráficos de DBE versus NC plots para as classes HC[H], N[H] e O[H] dos cinco padrões de parafinas (W1-W5).	63
Figura 12. APCI(+) MS/MS para íons de (a) m/z 701 (DBE = 0), (b) m/z 645 (DBE = 0), (c) m/z 561 (DBE = 2), (d) m/z 673 (DBE = 3), (e) m/z 589 (DBE = 8) e (f) m/z 603 (DBE = 8), correspondentes ao padrão W4.	64
Figura 13. Gráficos de DBE versus NC para a classe HC[H] a partir de dados de APCI(+) MS/MS para os íons de m/z 701 (5a) , 645 (5b) , 561 (5c) , 673 (5d) , 589 (5e) e 603 (5f)	65
Figura 14. Espectros de RMN de ¹ H registrados para os cinco padrões de parafinas (W1-W5).....	67
Figura 15. Espectro de RMN de ¹³ C registrado para os cinco padrões de parafinas (W1-W5).....	69
Figura 16. Cromatogramas GC×GC/q-MS de três padrões de parafinas (Padrões W1–W3).	71
Figura 17. Espectros de massas obtidos por APCI(+)FT-ICR para padrões PAHs (A1-A6).....	72

Figura 18. APCI(+)-MS/MS dos padrões PAHs: (a) coroneno; (b) benz[a]antraceno, com a energia de colisão variando de 0 a 30 eV.....	74
Figura 19. (a) Espectros de massas obtidos por APCI(+)-FT-ICR de blendas de coroneno/parafinas. (b) Distribuição de DBE pela classe HC[H].....	76
Figura 20. (a-b) Espectros de massa obtidos por APCI(+) FT-ICR de duas frações saturados (S _A e S _B) de óleos crus brasileiros e (c-d) seus respectivos diagramas DBE versus NC.	78
Figura 21. GC×GC/q-MS das duas frações saturados (S _A (a) e S _B (b)). Em ambas as amostras, foi observada a presença de <i>n</i> -parafinas/iso-parafinas e parafinas cíclicas com DBE = 1-5 (mono, tetra, pentacíclica e parafina). Os PAHs foram detectados apenas na fração S _B em baixa abundância.	79
Figura 22. Porcentagem em peso de HC lineares, HCs ramificados, HCs mono-, bi-, tri-, tetra- e penta-cíclicos identificados nas duas frações saturados por GC×GC/qMS.	80
Figura 23. Espectro de massas APCI(+)-FT-ICR do hexatriacontano com três diferentes tipos de gases nebulizadores: (a) ar sintético, (b) N ₂ , e (c) He. O número 1 (destacado em vermelho) indica a região de m/z 520–560, onde espécies oxigenadas e nitrogenadas foram encontradas. As fórmulas moleculares atribuídas para este padrão estão resumidas na Tabela 9	81
Figura 24. Espectro de massas APCI(+)-FT-ICR do 5- α -Colestano com três diferentes tipos de gases nebulizadores: (a) ar sintético, (b) N ₂ , e (c) He. O número 1 (destacado em vermelho) indica a região onde espécies oxigenadas e nitrogenadas foram encontradas. As fórmulas moleculares atribuídas para este padrão estão resumidas na Tabela 10	82
Figura 25. Espectro de massas APCI(+)-FT-ICR do esqualeno com três diferentes tipos de gases nebulizadores: (a) ar sintético, (b) N ₂ , e (c) He. O número 1 (destacado em vermelho) indica a região onde espécies oxigenadas e nitrogenadas foram encontradas. As fórmulas moleculares atribuídas para este padrão estão resumidas na Tabela 11	83
Figura 26. Expansão da região entre m/z 504–509 dos espectros de massas obtidos por APCI(+)-FT-ICR MS (Fig. 1) para o hexatriacontano usando três diferentes gases nebulizadores: ar sintético (a) , N ₂ , (b) e He (c)	89
Figura 27. Expansão da região entre m/z 369-375 dos espectros de massas APCI(+) (Fig. 3.2) para o 5- α -colestane usando três diferentes gases nebulizadores: ar	

sintético (a), N ₂ (b) e He (c).	90
Figura 28. Expansão da região entre m/z 409-414 dos espectros de massas APCI(+) (Fig. 3.3) para o esqualeno usando três diferentes gases nebulizadores: ar sintético (a), N ₂ (b) e He (c).	91
Figura 29. Abundância relativa do perfil isotopológico (M, M+1, M+2, e M+3) das espécies ([M] ⁺⁺), [M-H] ⁺ , e [M+H] ⁺ atribuídos aos padrões de HC em função dos diferentes gases nebulizadores (ar sintético, N ₂ e He): (a) hexatriacontano, (b) 5- α -colestano e (c) esqualeno.	92
Figura 30. Espectros de massas obtidos por APCI(+)FT-ICR do coroneno usando diferentes tipos de gases nebulizadores: (a) ar sintético, (b) N ₂ , (c) He. O número 1 (destacado em vermelho) indica a região de m/z 314-317 onde as espécies oxigenadas e nitrogenadas podem ser encontradas. Suas formulas moleculares estão resumidas na Tabela 13.	94
Figura 31. Espectros de massas obtidos por APCI(+)FT-ICR do benz[a]antraceno usando diferentes tipos de gases nebulizadores: (a) ar sintético, (b) N ₂ , (c) He. O número 1 (destacado em vermelho) indica a região de m/z 242-245 onde as espécies oxigenadas e nitrogenadas podem ser encontradas. Suas formulas moleculares estão resumidas na Tabela 14.	95
Figura 32. Espectros de massas obtidos por APCI(+)FT-ICR do N,N'-bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) usando diferentes tipos de gases nebulizadores: (a) ar sintético, (b) N ₂ , (c) He. O número 1 (destacado em vermelho) indica a região de m/z 544–547 onde as espécies oxigenadas e nitrogenadas podem ser encontradas. Suas formulas moleculares estão resumidas na Tabela 15.	96
Figura 33. Expansão da região entre m/z 300-303 dos espectros de massas APCI(+) (Fig. 30) para o coroneno usando três diferentes gases nebulizadores: ar sintético (a), N ₂ (b) e He (c).	98
Figura 34. Expansão da região entre m/z 227-231 dos espectros de massas APCI(+) (Fig. 31) para o benz[a]antraceno usando três diferentes gases nebulizadores: ar sintético (a), N ₂ (b) e He (c).	99
Figura 35. Expansão da região entre m/z 530-534 dos espectros de massas APCI(+) (Fig. 32) para o N,N'-bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) usando três diferentes gases nebulizadores: ar sintético (a), N ₂ (b) e He (c).	100
Figura 36. Abundância relativa do perfil isotopológico (M, M+1, e M+2) para (M ⁺⁺) das espécies ([M] ⁺⁺) e [M+H] ⁺ atribuídos aos padrões de HC em função dos diferentes	

gases nebulizadores (ar sintético, N ₂ e He): (a) coroneno, (b) benz[a]antraceno e (c) N,N'-bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida).....	102
Figura 37. Espectros de massas de FT-ICR do padrão de parafina sintética usando três diferentes gases nebulizadores na fonte de APCI(+): (a) ar sintético, (b) N ₂ , (c) He, (d) diagrama de classes, (e) gráfico de DBE vs. NC para as classes HC[H] e O[H].....	108
Figura 38. Espectro de massas de FT-ICR MS da fração de saturados SA1 usando três diferentes gases nebulizadores na fonte APCI(+): (a) ar sintético, (b) N ₂ , (c) He, (d) gráficos da classe, e (e)–(f) diagrama de Classes DBE vs. Intensidade HC e HC[H].	110
Figura 39. Espectro de massas de FT-ICR da fração de saturados SA ₂ usando diferentes gases nebulizadores na fonte APCI(+): (a) ar sintético; (b) N ₂ ; (c) He; (d) diagrama de classes e; DBE vs intensidade, plots das classes (e) HC e (f) HC[H].	111
Figura 40. Resultados de reologia para as amostras de petróleo P1 (a) , P2 (b) , P3 (c) e P4 (d) (Branco, [I1] = 1000 mg.L ⁻¹ e [I2] = I1 = 1000 mg.L ⁻¹). Taxa de 10 s ⁻¹ ; (e) Comparação entre todas as medidas de reologia de P4 (Branco, [I1] = 1000 mg.L ⁻¹ ; [I2] = 1000 mg.L ⁻¹ ; [I3] = 2000 mg.L ⁻¹ ; [I4] = 2000 mg.L ⁻¹ ; [I5] = 2000 mg.L ⁻¹ ; [I1] = 5000 mg.L ⁻¹ ; e [I3] = 5000 mg.L ⁻¹), (f) ampliação de (e)	119
Figura 41. Resultados de reologia para as amostras de petróleo P1 (a) , P2 (b) , P3 (c) e P4 (d) (Branco, [I1] = 1000 mg.L ⁻¹ e [I2] = I1 = 1000 mg.L ⁻¹). Taxa de 120 s ⁻¹ ; (e) Comparação entre todas as medidas de reologia de P4 (Branco, [I1] = 1000 mg.L ⁻¹ ; [I2] = 1000 mg.L ⁻¹ ; [I3] = 2000 mg.L ⁻¹ ; [I4] = 2000 mg.L ⁻¹ ; [I5] = 2000 mg.L ⁻¹ ; [I1] = 5000 mg.L ⁻¹ ; e [I3] = 5000 mg.L ⁻¹), (f) ampliação de (e)	120
Figura 42. GC×GC/q-MS cromatogramas das quatro frações de parafinas: (a) SAT_P1, (b) SAT_P2, (c) SAT_P3 e (d) SAT_P4.....	122
Figura 43. Perfil dos espectros de massas obtidos no analisador Orbitrap para as frações de saturados (a) SAT_P1, (b) SAT_P2, (c) SAT_P3 e (d) SAT_P4.....	123
Figura 44. Em (a) gráfico de classes das frações de saturados SAT_P1, SAT_P2, SAT_P3 e SAT_P4. Gráficos de DBE por Intensidade para cada classe identificada para as frações de saturados (b) SAT_P1, (c) SAT_P2, (d) SAT_P3 e (e) SAT_P4. Resultados obtidos pela técnica de APCI(+)Orbitrap MS.	125
Figura 45. Gráficos de DBE por Número de Carbono. Resultados obtidos utilizando Orbitrap para a classe HC[H] das frações de saturados (a) SAT_P1, (b) SAT_P2, (c) SAT_P3 e (d) SAT_P4, e para a classe O[H] das frações de saturados (e) SAT_P1,	

(f) SAT_P2, (g) SAT_P3 e (h) SAT_P4.	127
Figura 46. Perfil dos espectros de APCI(+)-FT-ICR MS para as frações de saturados (a) SAT_P1, (b) SAT_P2, (c) SAT_P3 e (d) SAT_P4.	128
Figura 47. Gráficos de classes para as frações de saturados SAT_P1, SAT_P2, SAT_P3 e SAT_P4 obtidos por APCI(+)-FT-ICR MS.	129
Figura 48. Gráficos de DBE por Intensidade para cada classe identificada para as frações de saturados (a) SAT_P1, (b) SAT_P2, (c) SAT_P3 e (d) SAT_P4. Resultados obtidos pela técnica de APCI(+)-FT-ICR MS.	130
Figura 49. Gráficos de DBE versus NC obtidos utilizando APCI(+)-FT-ICR MS (a-d) para as frações de saturados.	131
Figura 50. Linhas de tendência obtidas pelos pontos de maior intensidade dos gráficos de DBE versus NC obtidos utilizando APCI(+)-FT-ICR MS Figura 49(a-d) para as frações de saturados.	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise elementar de um exemplo de óleo cru.....	21
Tabela 2. Alguns analisadores de massa usados em MS para análises de petróleo.	36
Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos dois óleos brutos utilizados no fracionamento SAP. O desvio padrão associado aos dados numéricos é mostrado entre parênteses.	45
Tabela 4. Parâmetros da análise APCI(+)FT-ICR MS sob influência de três gases diferentes na ionização.	51
Tabela 5. Condições dos ensaios realizados no simulador físico de deposição de parafinas.....	54
Tabela 6. Classificação dos tipos de hidrogênio presentes nos padrões de parafina de acordo com os dados de RMN de ^1H . O intervalo de confiança associado aos dados numéricos é mostrado entre parênteses. As análises foram realizadas em triplicatas.	68
Tabela 7. Classificação dos tipos de carbono presentes nos padrões de parafina de acordo com dados de RMN de ^{13}C . O intervalo de confiança associado aos dados numéricos é mostrado entre parênteses. As análises foram realizadas em triplicatas.	69
Tabela 8. Valores de massa teórica, massa experimental, erro de massa (ppm), fórmula molecular e DBE para os padrões de PAH analisados por APCI(+)FT-ICR MS.....	73
Tabela 9. Atribuição da fórmula molecular, erro de massa (em ppm), e m/z medido e teórico obtido a partir dos dados de APCI(+)FT-ICR MS para moléculas de hexatriacontano em função do gás nebulizador (ar sintético, N_2 , e He).	83
Tabela 10. Atribuição da fórmula molecular, erro de massa (em ppm), e m/z medido e teórico obtido a partir dos dados de APCI(+)FT-ICR MS para moléculas de 5- α -Colestano em função do gás nebulizador (ar sintético, N_2 , e He).	85
Tabela 11. Atribuição da fórmula molecular, erro de massa (em ppm), e m/z medido e teórico obtido a partir dos dados de APCI(+)FT-ICR MS para moléculas de esqualeno em função do gás nebulizador (ar sintético, N_2 , e He).....	86
Tabela 12. Precisão de massa (em ppm) dos padrões de HC e CA em função dos diferentes gases nebulizadores.....	88

Tabela 13. Atribuição da formula molecular, erro de massa (em ppm), e m/z medido e teórico obtido a partir dos dados de APCI(+)FT-ICR MS para moléculas de coroneno em função do gás nebulizador (ar sintético, N ₂ , e He).	104
Tabela 14. Atribuição da formula molecular, erro de massa (em ppm), e m/z medido e teórico obtido a partir dos dados de APCI(+)FT-ICR MS para moléculas de benz[a]antraceno em função do gás nebulizador (ar sintético, N ₂ , e He).	105
Tabela 15. Atribuição da formula molecular, erro de massa (em ppm), e m/z medido e teórico obtido a partir dos dados de APCI(+)FT-ICR MS para moléculas de N,N'-Bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) em função do gás nebulizador (ar sintético, N ₂ , e He).	106
Tabela 16. Resultados da caracterização dos petróleos (P1-P4).	112
Tabela 17. Resultados obtidos nos ensaios de dedo-frio de óleos crus (branco) e dopados (I1, I2, I3, I4 e I5). Sendo: % de inibição = $[100 - (m_{\text{Inibidor}}/m_{\text{branco}})*100]$. O sinal negativo representa menor massa de depósito usando inibidor e o sinal positivo representa maior massa de depósito usando inibidor.	114
Tabela 18. Comparação entre os valores de viscosidade a 5°C nas taxas de 10s ⁻¹ e 120 s ⁻¹ , relacionando-os com os resultados de dedo-frio.	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API - *American Petroleum Institute*

APCI - Ionização Química a Pressão Atmosférica (*Atmospheric-Pressure Chemical Ionization*)

APLI - Ionização por Laser Acoplado a Pressão Atmosférica (*Atmospheric-Pressure Laser Ionization*)

APPI - Fotoionização a Pressão Atmosférica (*Atmospheric Pressure Photoionization*)

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

CAs - padrões de aromáticos condensados (*Condensed Aromatic standards*)

DBE – Número de insaturações e anéis (*double bound equivalent*)

DESI - Dessorção/Ionização por Eletrospray (*Desorption Eletrospray Ionization*)

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimeter*)

ESI - Ionização por Eletrospray (*Electrospray Ionization*)

FI-MS - Espectrometria de massas por ionização de campo (*Field Ionization Mass Spectrometry*)

FT-ICR MS - Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (*Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*)

GCxGC - Cromatografia Bidimensional (*Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography*)

GCxGC/q-MS - Cromatografia Bidimensional acoplada ao analisador de massas quadrupólo.

HPIS – Fonte de ionização por plasma de Hélio (*Helium Plasma Ionization Source*)

HTGC - Cromatografia Gasosa de Alta Eficiência (*High-Temperature Gas Chromatography*)

LIAD - Ionização por Dessorção Acústica Induzida por Laser (*Laser-Induced Acoustic Desorption Ionization*)

MALDI - Dessorção/Ionização a Laser auxiliada por Matriz (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*)

MS - Espectrometria de Massas (*Mass Spectrometry*)

RMN - Ressonância Magnética Nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy*)

PAHs - Padrões de Hidrocarbonetos Poliaromáticos (*Polyaromatic Hydrocarbons standards*)

SARA – Fracionamento do óleo em Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

TIAC – Temperatura de Início do Aparecimento de Cristais

TIC - corrente iônica total (*Total Ion Current*)

TOF MS – Espectrometria de Massas por Tempo de Vôo (*Time of Flight Mass Spectrometry*)

WAT - *Wax Appearance Temperature*

LISTA DE SÍMBOLOS

% m/m	Porcentagem em massa
% v/v	Porcentagem em volume
°C	Graus Celsius
μL	Microlitros
μm	Micrômetros
cm	Centímetros
cP	Centipoise
cSt	Centistokes
Hz	Hertz (frequência)
M	Metros
m/z	Razão massa carga
mg	Miligramas
min	Minutos
mL	Mililitros
M _w	Massa molecular (molecular weight)
nA	Nano ampére
nm	Nanômetros
ppm	Parte por milhão
rpm	Rotações por minuto
s	Segundos
V	Volt

RESUMO

Ionizar parafinas/frações de saturados é uma tarefa difícil por se tratar de compostos apolares, caracterizando um desafio da espectrometria de massas. No entanto, a fonte de Ionização Química a Pressão Atmosférica (APCI) tem mostrado boa aplicabilidade a este desafio. Visando compreender e aplicar a técnica de APCI(+) MS nas análises de parafinas com o melhor desempenho, este trabalho foi dividido em três seções: i) visou associar os resultados de análises de parafinas por técnicas analíticas aos resultados de Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (FT-ICR MS), além de estudar a ionização de parafinas quanto a presença de inteferentes poliaromáticos; ii) comparar a eficiência de ionização de hidrocarbonetos saturados (HCs), hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) e frações de *n*-parafinas em função de diferentes tipos de gases nebulizadores (ar sintético, nitrogênio (N₂) e hélio (He)) na fonte APCI; iii) estudar a interação de inibidores de deposição de parafinas de petróleo estabelecendo uma correlação entre reologia e ensaios de dedo-frio no óleo com resultados de cromatografia gasosa e espectrometria de massas da fração de saturados dos mesmos óleos. Estes estudos mostraram que a distribuição do número de carbonos obtidos por APCI(+)FT-ICR MS entre as amostras de parafina manteve boa concordância com os dados de Cromatografia Gasosa de Alta Eficiência (HTGC). Os valores de M_w puderam ser comparados aos resultados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e, tanto Cromatografia Bidimensional (GCxGC) quanto APCI(+)FT-ICR MS indicaram a presença de parafina cíclica em frações de saturados obtidas do método SAP (saturados, aromáticos e polares). Observou-se que PAHs em concentrações maiores ou iguais a 25 ppm suprimiram a ionização de parafinas, mas em baixas concentrações de PAHs (até 15 ppm) foi possível ionizar parafinas. A avaliação de diferentes gases nebulizadores mostrou que o ar sintético apresentou uma excelente relação sinal-ruído e uma menor supressão de matriz. Para as amostras de *n*-parafina, ar sintético e He apresentaram semelhante desempenho de ionização por meio da abstração de hidreto ([M-H]⁺). No entanto o He mostrou menores erros de massa e menor número de moléculas com heteroátomos, quando analisados os padrões de HCs e PAHs. Quanto a correlação entre os resultados de dedo-frio e reologia com MS, notou-se que inibidores que provocaram a redução da viscosidade e da massa de depósito atuaram em óleos com frações de parafinas semelhantes quanto a composição de HCs cíclicos.

Palavras Chave: Parafinas, Hidrocarbonetos, Ionização, Espectrometria de massas, Ressonância ciclotrônica de íons.

ABSTRACT

Analyzing paraffins/fractions of saturates, is a difficult task because they are apolar compounds, characterizing a challenge to the mass spectrometry. However, Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) source has provided higher applicability. In order to understand and apply APCI(+) MS to analyze paraffins with the best performance and correlate the MS results with other techniques, this work was divided into three sections: i) associate the results of paraffin analysis by analytical techniques to the Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS) results. In addition, studying the ionization of paraffins in the presence of polyaromatic. ii) Comparing the ionization efficiency of saturated hydrocarbons (HCs), polyaromatic hydrocarbons (PAHs), and fractions of *n*-paraffins, as a function of different types of nebulizing gases (synthetic air, nitrogen (N₂) and helium (He)) at the APCI source; iii) Study the interaction of petroleum paraffin deposition inhibitors by establishing a correlation between rheology and oil-finger cold tests with gas chromatography results and mass spectrometry of the saturated fraction of the same oils. These studies showed good agreement between APCI(+)FT-ICR MS and High-Temperature Gas Chromatography (HTGC) data through the distribution of carbon numbers plots for paraffin samples. *M_w* values could be compared to Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (RMN) results. Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography (GCxGC) and APCI(+)FT-ICR MS indicated the presence of cyclic paraffin in saturated fractions obtained from the SAP (Saturate, Aromatic and Polar) method. It was noted that PAHs at concentrations greater than or equal to 25 ppm suppressed the ionization of paraffins, but at low concentrations of PAHs (up to 15 ppm) it is possible to ionize paraffins. The evaluation of different ion gas source (nebulizer gas) showed, surprisingly, that the synthetic air presented an excellent signal-to-noise ratio and a lower matrix suppression. For the samples of *n*-paraffin, synthetic air and He presented similar ionization performance by hydride abstraction ([M-H]⁺). However, He showed lower mass errors and lower number of molecules with heteroatoms when HCS and PAH standards were analyzed. The correlation between cold-finger and rheology results with MS showed that inhibitors that caused viscosity reduction and deposit mass acted on oils with similar paraffin fractions for the composition of cyclic HCs.

Keyword: Paraffins, Hydrocarbons, Ionization, Mass spectrometry, Cyclotronic resonance of ions.

SUMÁRIO

1. Introdução	21
1.1. Hidrocarbonetos Saturados	23
1.2. Problemática e importância do estudo de parafinas em petróleo	24
1.3. Caracterização de parafinas.....	29
1.4. Petroleômica.....	32
1.4.1. Espectrometria de Massas	33
1.5. APCI e Aplicação em petroleômica na ionização de saturados.....	38
2. Objetivos	42
2.1. Objetivo Geral.....	42
2.2. Objetivos Específicos	42
3. Metodologia.....	44
3.1. Análise de hidrocarbonetos por APCI(+)-FT-ICR MS: Um novo ponto de vista da caracterização de frações não-polares de petróleo. Amostras e Reagentes.....	44
3.1.1. Amostras e Reagentes	44
3.1.2. APCI(+)-FT-ICR MS.....	46
3.1.3. Cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC)	47
3.1.4. Espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C.....	47
3.1.5. Cromatografia gasosa bidimensional (GC\timesGC-MS)	48
3.2. Avaliação do efeito do gás nebulizador (N_2, He e ar sintético) na ionização padrões de hidrocarbonetos, aromáticos condensados e frações de parafinas por APCI(+)-FT-ICR MS	49
3.2.1. Materiais e Reagentes	49
3.2.2. APCI(+) MS	50
3.3. Estudo do efeito de c sobre a Composição Química de Frações de Saturados por APCI(+)-FT-ICR MS: Uma Correlação com os Testes de Dedo-Frio e Reologia	52

3.3.1.	Reagentes e amostras.....	52
3.3.2.	Avaliação dos Inibidores	53
3.3.3.	APCI(+)-MS	55
3.3.4.	Cromatografia bidimensional (GC×GC/q-MS)	56
4.	Resultados e Discussão.....	57
4.1.	Análise de hidrocarbonetos por APCI(+)-FT-ICR MS: Um novo ponto de vista da caracterização de frações não-polares de petróleo.	57
4.1.1.	Padrões de Parafinas	58
4.1.2.	Padrões de PAH e misturas de PAH/parafina	72
4.1.3.	Análise de frações saturados	77
4.2.	Avaliação do efeito do gás nebulizador (N ₂ , He e ar sintético) na ionização padrões de hidrocarbonetos, hidrocarbonetos poliaromáticos e frações de parafinas por APCI(+)-FT-ICR MS	80
4.2.1.	Padrões de Hidrocarbonetos.....	80
4.2.2.	Padrões de Hidrocarbonetos Poliaromáticos	93
4.2.3.	Formação de espécies nitrogenadas e oxigenadas	102
4.2.4.	Parafinas	107
4.3.	Estudo do efeito de Inibidores de Deposição de Parafinas sobre a Composição Química de Frações de Saturados por APCI(+)-FT-ICR MS: Uma Correlação com os Testes de Dedo-Frio e Reologia	112
4.3.1.	Resultados de reologia e dedo-frio.....	112
4.3.2.	Resultados Orbitrap e GC×GC/q-MS.....	121
4.3.3.	Comparação entre os resultados de Orbitrap e FT-ICR MS.....	128
5.	Conclusão	132
6.	Perspectivas.....	134
7.	Referências	135

1. Introdução

Dados da Agência Internacional de Energia de 2017 mostram que em 2015 o petróleo e gás natural juntos corresponderam a 53,3 % da matriz energética mundial. Em 2016, a produção brasileira de óleo cru foi estimada em 3,1 % da produção no mundo.¹ O Boletim de Recursos e Reservas de Petróleo e Gás Natural divulgado pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), em 2017, descreve que foram produzidos no Brasil aproximadamente 957 milhões de barris de petróleo e 40 bilhões de metros cúbicos de gás natural.²

Petróleo ou óleo cru, são termos usados para descrever líquidos, sólidos, semi-sólidos ou gases de ocorrência natural e constituídos principalmente por hidrogênio e carbono.³ No entanto, em menor porção estão presentes heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre, além de compostos organometálicos contendo em sua estrutura ferro, vanádio ou níquel. A **Tabela 1** mostra a análise elementar de um óleo típico e descreve faixas percentuais dos elementos frequentemente encontrados.⁴

Tabela 1. Análise elementar de um exemplo de óleo cru.⁴

Elemento	% m/m
Hidrogênio (H)	10-14
Carbono (C)	83-87
Enxofre (S)	0,05-6,0
Nitrogênio (N)	0,1-2,0
Oxigênio (O)	0,05-1,5
Metais (Fe, Ni, V)	< 1000 ppm

O petróleo é uma mistura complexa contendo até milhares de componentes individuais que podem ser classificados em hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos: Hidrocarbonetos contém alcanos alifáticos de cadeia ramificada ou normal (*n*-parafinas); alcanos cíclicos (naftênicos); alcenos de cadeia normal ou cíclica (olefinas, instáveis e geralmente decorrente de reações); e aromáticos (anéis benzênicos); enquanto que não-hidrocarbonetos são constituídos por heteroátomos, como S, N e O, presentes nas frações mais pesadas, asfaltenos e resinas, além disso podem ser encontrados combinados ou não. São exemplos de não-

hidrocarbonetos: tióis, sulfetos, dissulfetos, tiofenos, sulfóxidos, fenóis, ácidos naftênicos, pirróis, carbazóis, indóis, piridinas, quinolinas e indolinas. Quanto as estruturas, no petróleo, hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos podem estar presentes em cadeias curtas ou cadeias longas, com poucos átomos de carbono ou complexas estruturalmente e de alta massa molecular.^{5,6,7}

Outras classificações podem ser atribuídas ao petróleo e adequadas para determinar o comportamento no processo de refino, como por exemplo: (i) Classificação pelo °API: considera as normas do *American Petroleum Institute* e distingue o petróleo em leve (°API > 30), médio (20 > °API > 30) ou pesado (°API < 20); (ii) Classificação pelo teor de enxofre: petróleo podem ser considerados doces ([S] < 0,5 % m/m) ou ácidos ([S] > 0,5 % m/m).⁸ (iii) Classificação como parafínicos (teor de parafinas entre 40-60 % m/m), naftênicos (teor de naftênicos 60-70 % m/m) ou aromáticos (teor de aromáticos 20-25 % m/m e baixa concentração de parafinas < 8 % m/m).⁹

A variedade de compostos nos óleos brutos e sua diferente concentração está intimamente relacionada à sua origem geológica. Além disso, as características de um poço variam com o tempo de produção, fazendo-se necessário revisões periódicas para caracterizar as substâncias em termos de composição química e propriedades físicas e químicas.¹⁰ Devido a complexidade do óleo cru é inviável a determinação dos constituintes do petróleo molécula a molécula, muitas vezes expressa em termos da porção de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares.¹¹ Com isso, uma alternativa é utilizar a separação em compostos com propriedades semelhantes. Mesmo não padronizado e passível de apresentar diferentes resultados, métodos SARA, e suas variações, são amplamente utilizados para o fracionamento do petróleo. Estes métodos se baseiam na solubilidade do petróleo em solventes com diferentes polaridades. A separação do óleo se dá nas frações de saturados, aromáticos, resinas (solúveis em alcanos leves, como *n*-pentano e *n*-heptano) e asfaltenos (insolúveis em hidrocarbonetos de cadeia curta, *n*-pentano e *n*-heptano e solúveis em solventes aromáticos, como tolueno) para posterior análise composicional.⁷

1.1. Hidrocarbonetos Saturados

Constituídos por hidrogênio e carbono contendo ligações simples, os hidrocarbonetos saturados podem ser classificados como *n*-parafinas, iso-parafinas e, naftênicos. Hidrocarbonetos parafínicos (parafina, do latim *parum* = pouca e *affinis* = afinidade) são alcanos saturados organizados em cadeias abertas, lineares ou ramificadas e de fórmula geral C_nH_{2n+2} . Enquanto que hidrocarbonetos cíclicos saturados apresentam fórmula geral C_nH_{2n} e podem encontrar-se condensados e/ou ramificados. As moléculas de hidrocarbonetos naftênicos são constituídas predominantemente por anéis de 5 ou seis membros.

Os hidrocarbonetos saturados e insaturados diferenciam-se pelo número de hidrogênios nas moléculas. Didaticamente podemos representar estas estruturas como mostrado a **Figura 1** com as estruturas gerais dos hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta ou fechada, insaturados e aromáticos, condensados ou não.

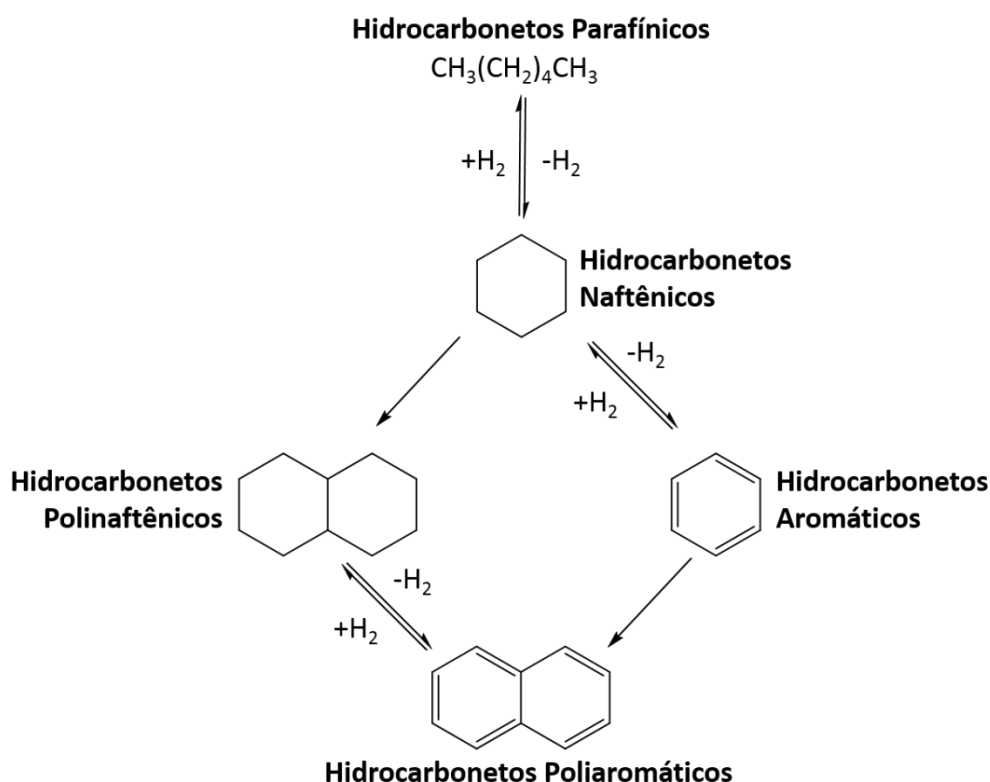


Figura 1. Estruturas gerais de hidrocarbonetos presentes no petróleo e sua correlação. (Adaptado de Speight, 2006)¹²

A descoberta da parafina data de 1830 pelo pesquisador Carl Reichenbach. Contudo, por milênios antes, óleos animais, vegetais e minerais foram utilizados no dia-a-dia, como alimento, na iluminação, fogo, entre outros.¹³ São compostos pouco reativos usados em muitas indústrias tais como na produção de embalagens, velas, combustíveis, alimentos e cosméticos.

Na indústria do petróleo é comum nomear parafinas como “*wax*” (cera em português). *Paraffin wax* ou *wax* são termos utilizados genericamente para designar uma mistura de hidrocarbonetos pesados com número de carbono variando entre 20 e 100, e que precipitam pela diminuição da temperatura.¹⁴ Parafinas de alto peso molecular apresentam maiores pontos de fusão quando comparadas as parafinas mais leves, no entanto no óleo e em condições de reservatório as parafinas encontram-se solúveis, tornando-se sólidas ao atingirem a Temperatura de Aparecimento dos Cristais (TIAC ou WAT do inglês, *Wax Appearance Temperature*).

Com exceção dos óleos biodegradados, os hidrocarbonetos saturados são os constituintes que aparecem em maior quantidade no petróleo. Óleos parafínicos-naftênicos apresentam cerca de 60 % de hidrocarbonetos saturados, óleos aromáticos entre 40-45 % e óleos biodegradados variando de 20-25 %. Os petróleos brasileiros são, em sua maioria, parafínicos.

Uma característica das bacias de petróleo brasileiras é a produção em campos marítimos, ou seja, produção *offshore*. A extração nessas bacias pode vivenciar como problemática a deposição de parafinas ou ceras, durante as fases de produção, transporte ou armazenamento do óleo.¹⁵ Entre as consequências da deposição parafínica está a redução do diâmetro do duto, diminuindo a vazão do óleo e podendo causar o entupimento total da linha. Os problemas causados pela deposição de parafinas justificam o estudo desse fenômeno e os métodos operacionais para reduzir a formação de depósitos parafínicos. Nesse contexto, a utilização dos produtos inibidores químicos visa mitigar depósitos evitando paradas na produção e prejuízos financeiros. Tais fatos justificam o interesse no estudo de parafinas.

1.2. Problemática e importância do estudo de parafinas em petróleo

A deposição na indústria do petróleo pode ocorrer na forma de hidratos, asfaltenos ou parafinas. Por ser um problema complexo e caro para a indústria

petrolífera, mediante a possíveis paradas na produção, o depósito de parafinas é amplamente estudado.^{5, 16, 17}

Os primeiros problemas de deposição de parafinas de petróleo foram relatados em 1928.¹⁸ Reistle, em 1932, atribuiu os problemas de deposição onde às baixas temperaturas e a alta viscosidade do óleo.¹⁹

Em condições operacionais, o depósito dificilmente conterá somente hidrocarbonetos parafínicos e sua composição será complexa podendo apresentar compostos polares (como resinas e asfaltenos), sólidos (das formações rochosas, incrustações e produtos de corrosão) e o próprio petróleo, ocluído no depósito.²⁰ Uma das maneiras de formação do depósito parafínico decorre de modificações nas variáveis termodinâmicas, provocando alteração na solubilidade das frações de alcanos presentes no óleo cru.²¹ Um exemplo típico de alteração das condições do sistema é a existência do gradiente de temperatura entre o poço e a plataforma. Como consequência da formação de depósito pode ocorrer a restrição do fluxo de petróleo, mas também evoluir para o bloqueio total da linha.²⁰

A **Figura 2** mostra depósitos de parafina em uma tubulação de petróleo.

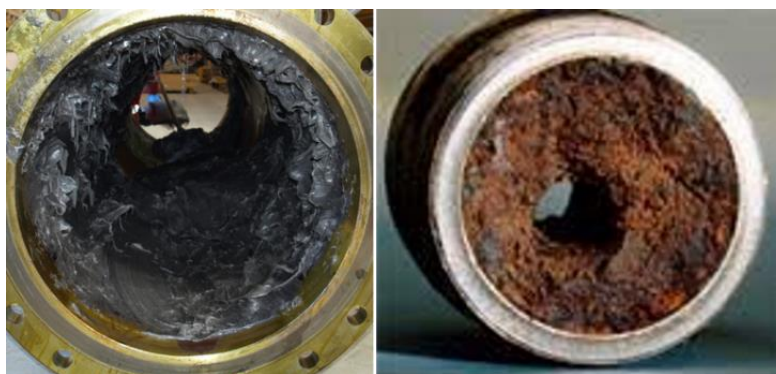


Figura 2. Depósitos de parafina.

Depósitos parafínicos ocorrem em um processo de cristalização no petróleo.¹⁶ A difusão molecular é o mecanismo de transporte de massa preferencial para formação de depósitos de ceras.²² Entre os fatores que contribuem para a deposição de parafinas no óleo cru estão a temperatura de vazão, histórico térmico, tempo, pressão, composição do óleo, a distribuição dos átomos de carbono, a relação água-óleo, o ambiente de cisalhamento, e a taxa de fluxo.^{5,23} Impurezas como asfaltenos, argila e produtos de corrosão podem atuar como materiais nucleantes de ceras. Componentes aromáticos, resinas, naftênicos e asfaltenos influenciam na cinética de

cristalização e no equilíbrio sólido-líquido de *n*-parafinas de óleo cru. Por outro lado, há autores que defendem que asfaltenos podem atuar diminuindo a barreira de formação do núcleo crítico de cera, prevenindo ou impedindo a deposição de parafinas. A justificativa da divergências e forma de atuação dos asfaltenos pode ser dependente, principalmente, de sua concentração e tamanho.²⁴

É conhecido que a cristalização das parafinas ocorre em 3 etapas: (i) nucleação, onde surgem núcleos homogêneos de cristalização; (ii) crescimento do cristal, onde ocorre o transporte de massa para os núcleos formados na nucleação; (iii) a aglomeração das partículas em crescimento originando cristais maiores.²⁵ Entre os mecanismos de transporte de massa existem a difusão molecular, a difusão Browniana, a dispersão por cisalhamento, entre outras. A difusão molecular, principal mecanismo de deposição das parafinas, ocorre devido a diferença de temperatura entre a parede do duto e o óleo, gerando fluxo de calor e um gradiente de temperatura na direção radial da tubulação, no sentido da parede fria para o centro do duto. Quando o fluido em contato com a parede atinge uma temperatura abaixo da TIAC e o equilíbrio é desfeito, ocorre precipitação dos componentes parafínicos.²⁶ A difusão Browniana e a dispersão por cisalhamento são mecanismos de transporte de partículas sólidas.²⁶

A formação dos cristais de parafinas pode ser avaliada pela determinação da TIAC,²⁷ e esta é amplamente obtida por medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC, *Differential Scanning Calorimeter*). No entanto também pode ser determinada por outros métodos como, viscosimetria e microscopia. Por DSC ocorre o resfriamento do óleo, que se encontra isolado, e a detecção do calor liberado é comparado a célula de referência, indicando a formação dos cristais. Já na viscosimetria é realizado o monitoramento da viscosidade pelo resfriamento do óleo, modificação acentuada das propriedades reológicas pode indicar a TIAC. Por microscopia, ocorre a visualização da formação dos cristais de parafinas sob monitoramento da temperatura para determinação da TIAC.²⁶

Outras mudanças podem ser observadas nas propriedades do óleo quando as parafinas sólidas são formadas, como o aumento da viscosidade aparente do óleo, podendo acarretar perda parcial ou total de fluidez. Por sua vez, o ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo consegue fluir, quando resfriado e colocado para escoar sob a ação da gravidade, provocando mudanças nas propriedades reológicas do óleo.^{28- 30}

Uma maneira de se estudar a deposição de parafinas é a partir de simuladores físicos de deposição de parafinas. Estes simuladores tentam representar, em escala reduzida, o fenômeno de deposição parafínica que ocorre durante a produção de petróleo. Entre os aparatos mais utilizados estão o dedo-frio e o *loop* de parafinação (**Figura 3**).²⁰ O aparato experimental de dedo-frio (**Figura 3(a)**) é composto por um vaso externo onde ocorre a circulação de fluido termoequilibrado e, por um dedo de metal imerso no frasco que contém o petróleo onde é gerado o depósito. Já o *loop* de parafinação (**Figura 3(b)**) é a representação direta das linhas de escoamento.

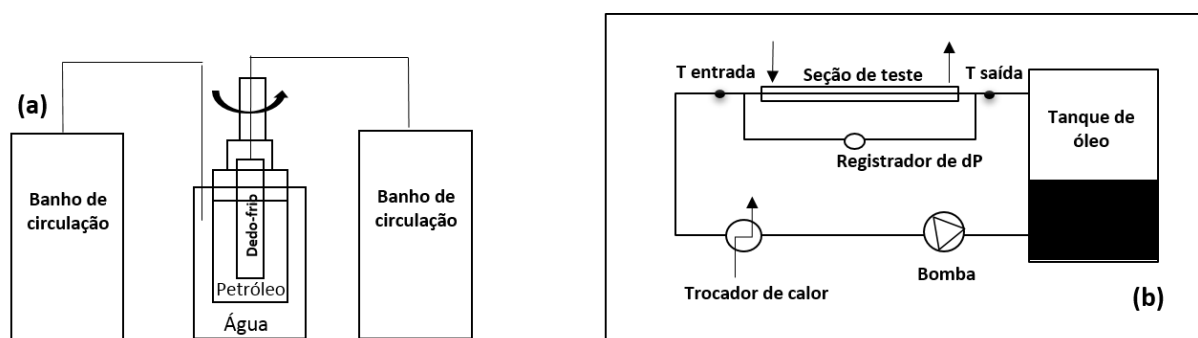


Figura 3. Esquema de um dedo-frio (a) e o loop de parafinação (b). Adaptado de Couto, 2015.²⁰

Existem vários métodos preventivos e corretivos para controlar a deposição orgânica. Entre as técnicas usadas estão: (1) remoção mecânica, pelo emprego de *pigging*, por exemplo; (2) métodos térmicos; (3) Tratamentos químicos: adição de solventes puros ou em misturas, injeção de surfactantes, dispersantes ou inibidores químicos; (4) Isolamento térmico dos dutos.^{21, 31} Para controlar a deposição de parafinas a PETROBRAS utiliza métodos preditivos, preventivos e corretivos. Como método preditivo destacam-se modelagens moleculares e simulações (numéricas e físicas). Além disso, a escolha de qual método utilizado depende das características do depósito, além disso, o método é proposto de acordo com o objetivo, ou seja, gerenciar, prevenir ou remediar o depósito de cera.³²

Inibidores químicos de deposição parafínica foram estudados na **seção 4.3** desta tese. Como sua descrição sugere, são utilizados para diminuir ou inibir a deposição das parafinas durante a etapa de produção de petróleo.²⁵ São considerados de menor custo quando comparados aos demais métodos e, por isso, são mais recomendados para prevenção de depósitos.³² Neste sentido, ensaios de dedo-frio são comumente usados para selecionar o inibidor.³³

Em 2005, Jennings e Weispfenning avaliaram o efeito da temperatura e da taxa de cisalhamento em depósitos obtidos por simulador de dedo-frio a partir de petróleos do Golfo do México. Os autores observaram que o aumento da taxa de cisalhamento promove um aumento do teor de parafinas no depósito. Eles também notaram que, quanto maior a diferença de temperatura entre o óleo e a superfície fria, maior a deposição total. A determinação do teor de parafinas foi realizada pela quantificação dos picos de *n*-alcanos detectados por cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC).³⁴

Em 2006, Jennings e Weispfenning avaliaram quatro petróleos do Golfo do México a partir de testes com inibidores e ensaios de taxa de cisalhamento. Concluíram que o aumento da taxa de cisalhamento resulta no aumento do percentual de inibição da quantidade de cera depositada, mas nem sempre isso foi observado para o depósito total. Os autores consideram que esse fato não está relacionado à redução de desempenho do inibidor, mas sim, da variação não tratada de referência do depósito com o cisalhamento, principalmente a porcentagem de óleo ocluído.³⁵

Hoffmann and Amundsen (2013) estudaram a influência de um inibidor comercial de parafinas nas propriedades do fluido e no depósito, determinando a concentração ótima do inibidor. Para isso, variaram a concentração do inibidor de 0 a 500 ppm, monitorando propriedades como viscosidade, TIAC, conteúdo de cera e curva de solubilidade de cera.³³

Inibidores podem ser classificados como modificadores de cristais de parafinas, detergentes ou dispersantes. Os detergentes e os dispersantes são principalmente agentes tensoativos, como poliéster e etoxilatos de aminas. São exemplos de modificadores de cristais o poli(alquil metacrilato), o copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), ésteres polimérico, o copolímero de poli(alquil acrilato) e vinilpiridina, entre outros. Todos atuam na tentativa de reduzir a tendência de interação e adesão a superfícies sólidas, mas acredita-se que os modificadores

de cristais interfiram no crescimento dos cristais de parafina reduzindo a tendência de formação de uma rede tridimensional. Este último processo provoca diminuição do ponto de fluidez e da viscosidade, portanto facilita o escoamento. No entanto, a maneira exata de atuação dos modificadores de cristais ainda precisa ser mais pesquisada.³⁶ É conhecido que os aditivos trabalham melhor quando correspondem com a distribuição de parafina no petróleo bruto a ser tratado e que há uma relação entre a eficiência de um inibidor parafínico específico e a composição do óleo cru.

Em 2004, Hutter *et al.*, estudaram a influência de aditivos que retardam o crescimento e alteram a morfologia dos cristais de parafinas em sistemas modelo de *n*-alcanos, em escala microscópica. Por microscopia, acompanharam o crescimento de tricosano (C₂₃) em dodecano (C₁₂) na presença de poli(acrilato de octadecila), conhecido como PA-18. Os resultados mostraram que o inibidor modifica completamente a cristalização do tricosano que antes se apresentava em forma de placas e no sistema adicionado com PA-18 se apresentaram como dentritos e com uma estrutura altamente ramificada.³⁷

Em 2015, Yang *et al.* publicaram um artigo de revisão no qual discutiram o caráter estrutural, a funcionalidade e os mecanismos de ação dos aditivos poliméricos (inibidores de parafinas e de depressores do ponto de fluidez), além dos fatores que influenciam a eficácia do produto. Concluíram que a maioria dos aditivos apresentam cadeias poliméricas apolares que interagem com as ceras e grupos polares que interrompem o crescimento dos cristais destas. Copolímeros amorfos cristalinos são exceção por apresentarem duas partes apolares, uma cristalina e outra amorfa. Descreveram que as principais interações entre polímeros inibidores de parafinas e depressores do ponto de fluidez com as ceras de petróleo ocorrem por nucleação, adsorção, co-cristalização e solubilização. Quando atuantes, tais aditivos provocam significativas alterações na morfologia dos cristais, assim como observado por Hutter *et al.*, além da melhoria da reologia do petróleo bruto.³⁸

1.3. Caracterização de parafinas

Desde sua descoberta, as parafinas têm suas propriedades físicas e químicas estudadas. A análise de parafinas no óleo pode ser realizada com prévia separação em frações de grupos de compostos com propriedades semelhantes. O método SAP, cujo fracionamento obtém saturados, aromáticos e polares (resinas e

asfaltenos), é uma alternativa.^{6,39} Posteriormente, as frações podem ser analisadas sem comprometimento do equipamento, como por exemplo, de colunas cromatográficas. Entre as técnicas analíticas usadas nos estudos de parafinas e de depósitos parafínicos, estão a calorimetria diferencial de varredura (DSC, *Differential Scanning Calorimeter*), cromatografia gasosa de alta Temperatura (HTGC, *High-Temperature Gas Chromatography*), cromatografia bidimensional (GCxGC, *Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography*), ressonância magnética nuclear (RMN, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*) e a espectrometria de massas (MS, *Mass Spectrometry*).

As técnicas de DSC e HTGC podem ser utilizadas na determinação do teor de parafinas, quando não existe a necessidade de caracterização físico-química dessa fração.^{40,41} As análises de DSC são aplicadas na determinação da TIAC, como descrito anteriormente, e os valores de entalpia de cristalização podem ser usadas como dados de entrada em simuladores numéricos de deposição de parafinas. A TIAC é definida como a temperatura de início do pico exotérmico correspondente a transição de fases sólido-líquido. As medidas de DSC são usadas para determinar o potencial de formação de depósitos parafínicos a partir do calor envolvido na cristalização de parafinas (entalpia de cristalização), entre a TIAC e uma temperatura T pré-determinada durante o processo de resfriamento.²⁰ Em 1997, Coutinho e Ruffier-Méray usaram a técnica de DSC para determinar a quantidade de parafina. Esses dados auxiliaram na construção um modelo termodinâmico preditivo com precisão aceitável.⁴² Em 2011, Coto *et al.* basearam-se em curvas de DSC para determinar o teor de óleo ocluído em misturas precipitadas.⁴³

A cromatografia gasosa (GC) acoplada a um analisador de massas pode ser usada na análise de óleo cru para determinação de sua composição, limitada às espécies de número de carbonos abaixo de C_{40} . O HTGC permite a análise de parafinas de cadeias maiores.⁴⁴ É uma técnica muito usada para expressar a composição do petróleo em termos de n -parafinas.⁴⁵⁻⁴⁸ Contudo, a incerteza na determinação da linha de base, resultante de isômeros das diversas espécies presentes, é um problema durante a integração dos sinais por causa dos baixos índices da relação sinal/ruído e a interferência criada pelos outros componentes⁴⁸, além disso o HTGC não consegue diferenciar as estruturas presentes no analito.

A cromatografia bidimensional (GCxGC) é uma técnica recente e tem sido aplicada para estudos de petróleo.⁴⁹⁻⁵¹ Esta técnica fornece informações quanto ao

número de carbonos e também sobre a classe à qual pertencem, diferenciando hidrocarbonetos aromáticos de saturados, por exemplo.⁵¹ Contudo, trata-se de uma técnica de alto custo e com elevado tempo de análise. A caracterização de amostras de petróleo também pode ser realizada por cromatografia bidimensional acoplado a espectrometria de massas (GCxGC-MS).^{52, 53, 54} Essa técnica fornece informações quanto ao número de carbonos e da classe em que os HCs pertencem.⁵⁵ Além disso, a utilização de duas colunas cromatográficas, com mecanismos de separação ortogonais entre si, permite o aumento da seletividade, útil para amostras complexas.⁵⁶ As informações são descritas por classes de compostos de HCs destacando os *n*-alcanos ou parafinas, alcanos ramificados ou iso-parafinas, alcenos ou olefinas, alcenos ramificados ou iso-olefinas, alcanos cíclicos ou naftenos, alcenos cíclicos, aromáticos, aromáticos monocíclicos, aromáticos bicíclicos, aromáticos tricíclicos, e compostos contendo heteroátomos. A identificação por classes ocorre devido à complexidade do petróleo e suas frações, que por sua vez, possuem elevado número de compostos. Outras vantagens da cromatografia bidimensional são a organização estrutural dos diagramas de contorno, além da alta resolução e sensibilidade quando comparada a cromatografia unidimensional.⁵⁶

Em 2000, Schoenmakers *et al.* compararam o poder de separação da técnica de GCxGC com a GC-MS. Notaram que ambas as técnicas são poderosas para separação de hidrocarbonetos complexos, no entanto o potencial de separação do GC-MS não foi atingido. Por outro lado, o analisador de chamas utilizado no GCxGC foi mais robusto, confiável e reprodutível, além de ser amplamente aplicável para análises quantitativas.⁵⁷ Em 2007, Ventura *et al.* atribuíram que a alta complexidade de misturas de hidrocarbonetos torna a análise por cromatografia gasosa capilar difícil de resolver. A GCxGC-MS foi usada pelos autores para analisar betumes extraídos de sedimentos hidrotermáceos, facilitando a identificação de hidrocarbonetos em misturas complexas não resolvidas.⁵⁸

Por outro lado, a espectrometria de massas de alta resolução e exatidão (HRMS), em particular, vem se mostrando uma técnica promissora apresentando grande contribuição na elucidação dos componentes presentes em frações parafínicas com NCs superior a C₁₀₀, limitação encontrada pela técnica de GCxGC-MS.¹⁴

A RMN é uma técnica capaz de fornecer informações sobre os tipos de hidrogênios e carbonos nas amostras de óleo cru e suas frações. Os espectros de

RMN podem distinguir os compostos aromáticos, alifáticos e olefinas; diferenciar um aromático polinuclear de um mononuclear, além de identificar o comprimento da cadeia de hidrocarbonetos alifáticos.⁵⁹

Em 1985, Cookson e Smith utilizaram a técnica de RMN de ^{13}C para determinar as características estruturais de saturados a partir da análise de diesel e querosene.⁶⁰ Em 2008, Woods *et al.* analisaram por RMN de ^1H e ^{13}C as frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos obtidas pelo método SARA, identificando a região de 100-150 ppm do espectro de ^{13}C como a região característica de compostos aromáticos. Observaram ausência de sinal nessa faixa para as análises de saturados e aumento da intensidade dos sinais dessa região nas amostras de aromáticos, resinas e asfaltenos, como esperado.⁶¹

Em 2011, Speight *et al.* usaram a RMN de ^1H e ^{13}C em solução e no estado sólido para caracterizar produtos obtidos pelo processo de Fischer-Tropsch. Tinham interesse em obter o número médio de carbonos da cadeia de hidrocarbonetos. Concluíram que a RMN em solução fornece os melhores resultados, mas a RMN de estado sólido apresenta resultados amplamente consistentes com a RMN de solução. Usaram a região de 14-30 ppm do espectro de ^{13}C para determinação de hidrocarbonetos saturados.⁶²

1.4. Petroleômica

Até recentemente a caracterização do petróleo era limitada a propriedades de volume, com medidas de viscosidade, densidade, pressão osmótica, espalhamento de luz, espectroscopia UV/VIS e infravermelho e espalhamento de Raios-X, além de várias metodologias de separação química baseadas na solubilidade, ponto de ebulição e cromatografia. O desenvolvimento da espectrometria de massas de alta resolução amplia as possibilidades quanto a análise de petróleo.

Segundo Marshall e Rodgers (2008), petroleômica é estudo do petróleo a nível molecular.⁶³ A espectrometria de massas é uma poderosa ferramenta analítica que permite realizar este estudo. Também pode ser hifenada a outras técnicas de separação, como a cromatografia gasosa, uni ou bidimensional, ou ainda a cromatografia líquida. Técnicas de altíssima resolução e exatidão são promissoras e de grande contribuição na elucidação dos componentes presentes nos depósitos parafínicos com o número de carbonos superior a C_{100} , que são os limites de

análises da cromatografia bidimensional.¹⁴ Entre as análises de depósitos parafínicos alguns estudos são relatados a seguir.

Em 2011, Garner *et al.* apresentaram na *Offshore Technology Conference* (OTC) um estudo comparativo da caracterização de parafina removida de um depósito de um poço produtor na Bacia de Campos (Brasil) com a parafina obtida por testes de dedo-frio deste mesmo óleo. Utilizaram as técnicas de HTGC, DSC e FT-ICR MS, utilizando as fontes de ESI, no modo negativo e APPI, no modo positivo. Como resultado observaram o aumento da concentração de componentes mais pesados, além do aumento do número de compostos polares, no depósito removido em relação ao obtido do óleo bruto. As amostras tratadas com inibidores apresentaram uma redução na distribuição de moléculas com peso molecular mais elevado quando comparadas às amostras não tratadas. Por FT-ICR MS também se notou uma redução da abundância relativa ou ausência de classes de alta polaridade no depósito.⁶⁴

Em 2012, Gaspar e colaboradores aplicaram o método SARA em petróleos da América do Norte. Utilizaram a técnica de FT-ICR MS com a fonte de APLI (ionização de laser acoplado à pressão atmosférica) na tentativa de investigar os resultados obtidos antes e após o fracionamento.⁶⁵

Um obstáculo na análise de depósitos parafínicos e parafinas por espectrometria de massas é a sua ionização. Isso se dá pela dificuldade em ionizar hidrocarbonetos saturados, muitas vezes produzindo extensa fragmentação. Em 2015, Tose *et al.* conseguiram analisar padrões de parafina por FT-ICR MS utilizando a fonte de ionização química a pressão atmosférica (APCI). Para isso avaliaram solventes com pequeno número de átomos de carbono (pentano, hexano, ciclo-hexano, heptano e isooctano). Como resultado identificaram o isooctano como o melhor solvente e propuseram o mecanismo decorrente no processo.¹⁴

1.4.1. Espectrometria de Massas

Por espectrometria de massas é possível realizar a detecção de milhares de compostos em uma única análise. Dependendo da fonte de ionização utilizada, pouco ou nenhum preparo de amostra é requerido. Além disso, a técnica apresenta baixos limites de detecção e alta sensibilidade. Ao analisador associa-se o poder de resolução da técnica.

O espectrômetro de massas é constituído basicamente por um sistema de introdução de amostra; uma fonte de ionização; um analisador de massas; e um detector, que realiza a “contagem” dos íons e transforma o sinal em corrente elétrica, que posteriormente, de acordo com a magnitude do mesmo, será convertido em função da razão m/z , proporcionando um espectro de massas correspondente.⁶⁶ A **Figura 4** mostra um diagrama esquemático dos componentes de um espectrômetro de massas.

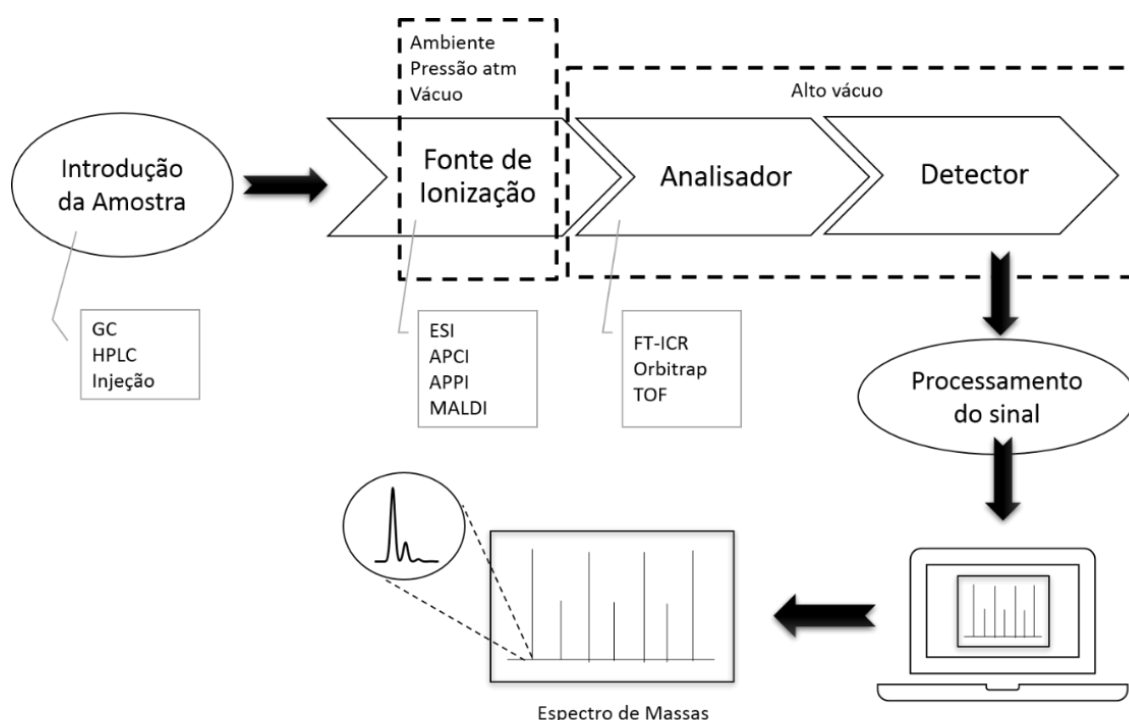


Figura 4. Diagrama esquemático de um espectrômetro de massas (Adaptado de HOLLER *et al.*, 2009).⁶⁷

1.4.1.1. Fontes de Ionização

Atualmente, existe uma variedade de fontes de ionização que auxiliam a determinação de espécies químicas polares, apolares, em fase líquida, em fase gasosa ou sólida. Para análises de petroleômica podem ser usadas as fontes a pressão atmosférica ESI (Eletrospray), APCI (Ionização Química a Pressão Atmosférica), ou APPI (Fotoionização a Pressão Atmosférica), por exemplo. Tratam-se de técnicas brandas, com pouca fragmentação do analito, preservando as características da amostra.

A ESI é muito eficiente na ionização de moléculas polares. A formação de íons ocorre pela protonação de componentes básicos, gerando íons positivos, ou desprotonação de componentes ácidos, gerando íons negativos. Para análise de petróleo, a protonação e a desprotonação podem ser auxiliadas pela adição de um ácido fraco ou de uma base fraca, respectivamente. No modo positivo são gerados íons $[M+H]^+$, enquanto que no modo negativo são formados íons $[M-H]^-$. Compostos heteroatômicos facilitam a formação de íons na fonte de ESI.⁶⁸

Os íons na fonte de APPI são produzidos a partir de reações com luz ultravioleta, através da interação do analito com fótons, resultando em reações na fase gasosa. É muito utilizada na ionização de espécies aromáticas, tais como hidrocarbonetos poliaromáticos. Em análises de óleo cru, trata-se de uma fonte amplamente usada junto de analisadores de alta resolução, pois contém cerca de 5 vezes mais sinais do que um espectro de ESI. Produz íons moleculares ($[M]^{+}$ ou $[M]^{-}$) e espécies protonadas ou desprotonadas ($[M+H]^+$ ou $[M-H]^-$).⁶⁸

A fonte de APCI (**Figura 5**) utiliza descarga corona para produzir reações íon-molécula entre o analito, gás nebulizador e solvente. As reações ocorrem em fase gasosa e sob pressão atmosférica. Esta fonte é utilizada na ionização de compostos de polaridade intermediária, mas tem sido aplicada para estudos de parafinas. No processo de ionização pode ocorrer pelo mecanismo de ionização por Penning (M^+), transferência de prótons ($[M + H]^+$ ou $[M-H]^-$), abstração de hidretos (análise de parafinas $[M-H]^+$) e formação de adutos do gás reagente ($[M + NH_4]^+$).

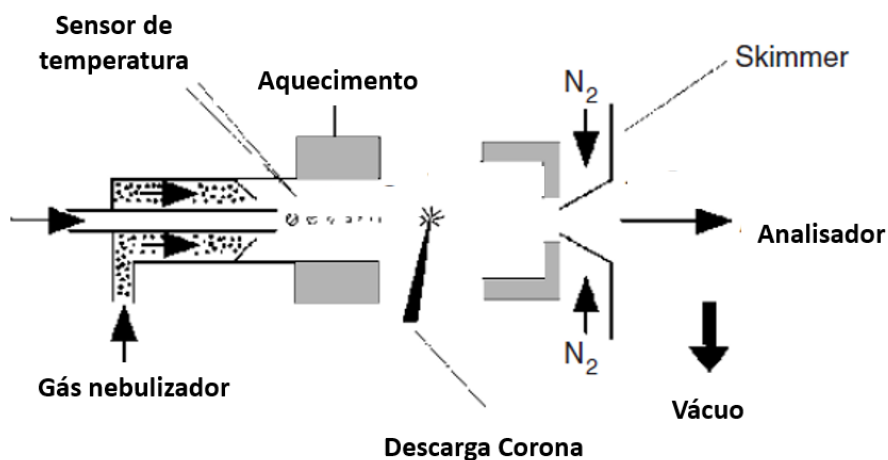


Figura 5. Ilustração da fonte de APCI (Adaptado de Hoffman, 2007).

1.4.1.2. Analisadores

O analisador de massas tem como finalidade fazer a separação dos íons de acordo com sua razão m/z . Eles podem ser divididos em diferentes categorias, como magnéticos e/ou elétricos, baseados em pulso, de aprisionamento ou não aprisionamento.⁶⁹ Alguns analisadores utilizados em petroleômica e algumas de suas características mais relevantes estão apresentadas na **Tabela 2**.

Tabela 2. Alguns analisadores de massa usados em MS para análises de petróleo. Adaptada de EKMAN (2009).⁶⁹

Analisadores / Informações	Quadrupolo	(FT-ICR)	Orbitrap
Princípios de separação	Estabilidade da trajetória	Frequência de ressonância	Frequência de ressonância
Resolução	Baixa – Média	A maior	Muito alta
Exatidão de massas	Baixa	Muito alta	Muito alta
Intervalo de m/z	Baixo	Médio	Baixo
Sensibilidade	Alta	Médio	Médio
Quantificação	Boa-muito boa	Médio	Médio
Fonte de íons	Contínua	Pulsada/Contínua	Pulsada/Contínua
Velocidade	Médio-rápido	Devagar-médio	Devagar-médio

O quadrupolo, apresenta baixo custo, facilidade de manutenção e operação. Muitas vezes é usado em conjunto com outros analisadores possibilitando análises de MS/MS, podendo ser acoplado a técnicas de cromatografia e absorção atômica. O quadrupolo é composto por quatro barras magnéticas dispostas paralelamente e com cargas opostas. No entanto, tal analisador possui resolução unitária, limitando o uso quando se trata de amostras mais complexas.

Para análise dos constituintes do petróleo e suas frações por espectrometria de massas é necessário a utilização de técnicas que possuem alto poder de resolução e exatidão em massas, entre os quais destacam-se a Ressonância Ciclotrônica de Íons (ICR) e o Orbitrap.

A espectrometria de massas por Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier (do inglês: *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry* - FT-ICR MS), possui uma ultra-alta resolução que permite a atribuição da composição elementar dos milhares de compostos encontrados em amostras complexas, até mesmo para espécies que podem apresentar diferenças de massas uma da outra de até 3,4 mDa.¹¹ O princípio de separação do analisador de massa com Ressonância Ciclotrônica de Íons (ICR) se baseia na medida de diferentes frequências de ciclotron desenvolvida por cada íon quando este é submetido a um campo magnético.⁶⁸ A **Figura 6** ilustra o arranjo interno de um típico analisador de altíssima resolução de massas, o FT-ICR MS *Solarix* (*Bruker, Bremen, Alemanha*).

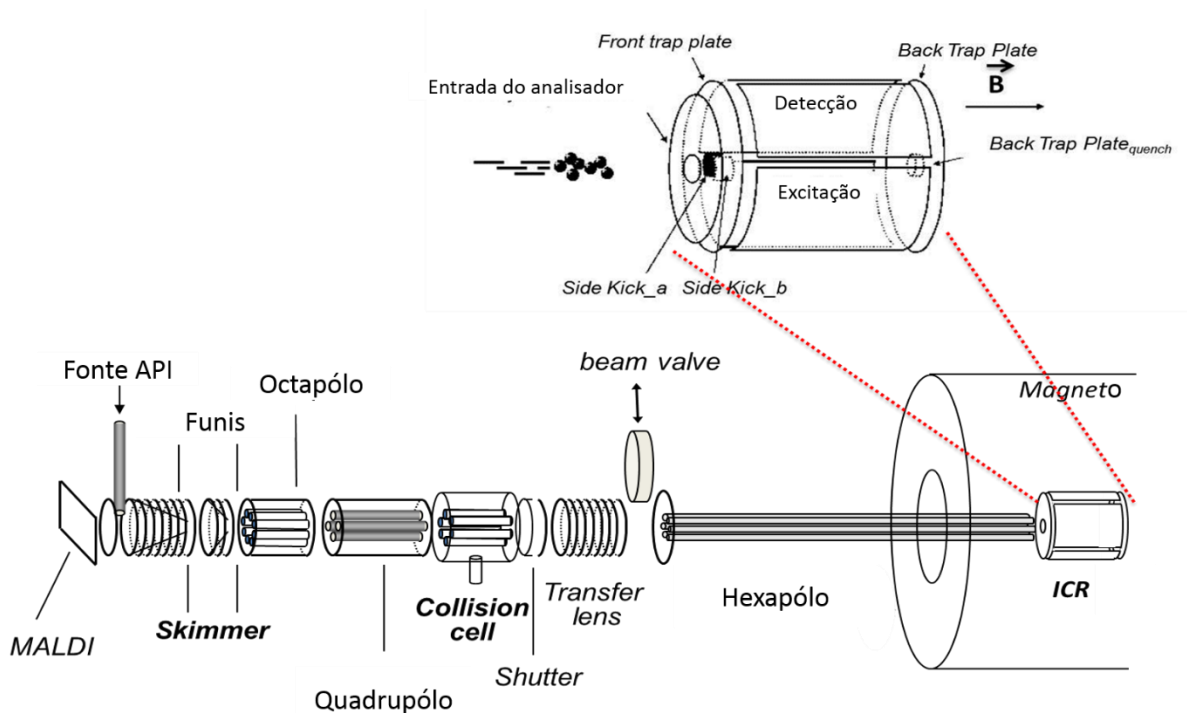


Figura 6. Ilustração o FT-ICR MS.

Bruker® (Adaptada de Pereira, 2013)⁷⁰

Assim como o FT-ICR, o princípio de detecção do Orbitrap se baseia na órbita dos íons, a partir do confinamento destes eletrostaticamente em torno de um eletrodo central com oscilações harmônicas. Desde a fonte até o analisador, os íons armazenados são resfriados com gás nitrogênio e são posteriormente ejetados do trap curvo denominado *C-Trap*. O Orbitrap pode ser conectado a um *Ion trap* linear

(LTQ Orbitrap), a um quadrupolo (Q-Exactive Orbitrap, **Figura 7**) ou diretamente da fonte de íons (Exactive Orbitrap). O modelo Q-Exactive apresenta resolução de 140.000 no m/z 200 e exatidão de 1 ppm usando calibração interna.⁷¹ São instrumentos bem menores quando comparados ao FT-ICR.

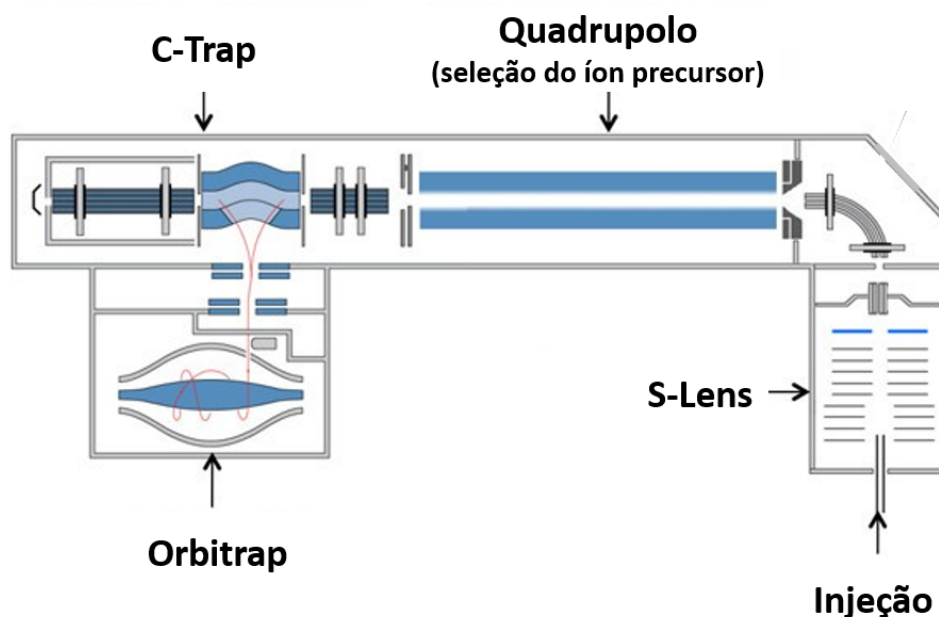


Figura 7. Ilustração do Orbitrap MS. Thermo®

1.5. APCI e Aplicação em petroleômica na ionização de saturados

A Espectrometria de Massas por Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier (FT-ICR MS) é uma técnica com altíssimo poder de resolução e exatidão de massas e pode ser aplicada em análises em nível molecular em matrizes complexas como o petróleo e suas frações.^{73, 74, 75, 76} Entre as informações obtidas a partir da análise por FT-ICR MS estão dados sobre a composição elementar ($C_cH_hN_nO_oS_s$) e o perfil isotópico, que possibilita a identificação de heteroátomos, o equivalente de dupla ligação (DBE, Double Bond Equivalent), que descreve a aromaticidade das moléculas,^{77,78,79} a distribuição da massa molecular média (M_w), entre outras.

Os primeiros estudos de espectrometria de massas aplicada a petróleo datam de 1950 com a técnica de ionização por elétrons. Em 1974, o primeiro artigo

utilizando FT-ICR MS foi publicado.⁸⁰ Diferentes fontes de ionização podem ser acopladas ao instrumento ampliando o número de compostos orgânicos e misturas analisáveis. Em Petroleômica destacam-se: desorção/ionização a laser auxiliada por matriz (MALDI, *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*)^{81,82}, ionização por eletrospray (ESI, *Electrospray Ionization*)⁸³⁻⁸⁵, ionização química a pressão atmosférica (APCI, *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*)^{14,86}, fotoionização a pressão atmosférica (APPI, *Atmospheric Pressure Photoionization*)^{75,87} e outras fontes derivativas como: Ionização por desorção acústica induzida por laser (LIAD, *Laser-Induced Acoustic Desorption Ionization*)^{88,89} e Desorção/Ionização por Eletrospray (DESI, *Desorption Eletrospray Ionization*).⁹⁰ Entre estas, as principais fontes usadas para análise de parafinas por espectrometria de massas são APCI, MALDI e LIAD.

Em 1977, Houriet *et al.*⁹¹ publicaram um estudo do mecanismo de ionização química de *n*-parafinas utilizando o FT-ICR MS como analisador, *n*-hexano como solvente e o metano como gás reagente. Nos anos seguintes, outros trabalhos foram reportados.^{81, 92}

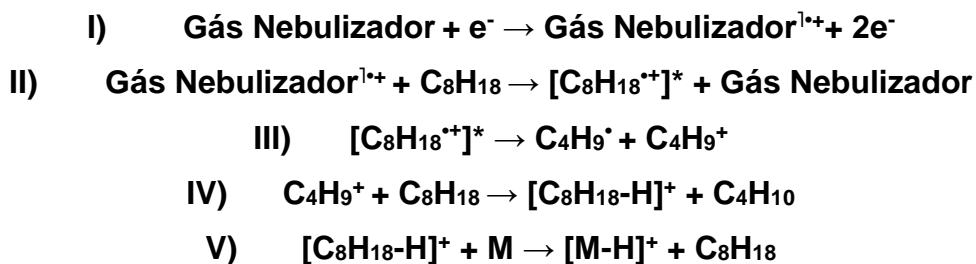
Estudos de ionização usando diferentes gases, entre eles nitrogênio, oxigênio, hélio, ar sintético e dióxido de carbono, tem sido realizados para ionização de HCs saturados e insaturados por espectrometria de massas e técnicas hífenadas.⁹³⁻⁹⁵ Um exemplo foi o estudo de Yang e Attygalle, em 2011, usando hélio para ionização de HCs alifáticos saturados e insaturados na fonte de ionização de plasma de hélio (HPIS) combinado ao analisador Q-TOF. Os pesquisadores concluíram que a ionização ocorre principalmente pela remoção de hidretos a partir dos HCs saturados e pela protonação dos HCs insaturados.⁹⁶

A fonte de APCI pode ser aplicada a compostos polares e apolares, no entanto, uma de suas grandes aplicações em Petroleômica é a análise de parafinas.^{14,86,93,94} APCI foi desenvolvida em 1973⁹⁷ e baseia-se na ionização por descarga corona, seguida de reações íon-molécula à pressão atmosférica. Em geral, os íons podem ser formados de três maneiras diferentes: (1) como cátion radical – ionização por Penning ($M^{+\bullet}$)⁹⁸; (2) por transferência de prótons⁹⁸ ou abstração de hidreto⁸⁹ ($[M+H]^+$ ou $[M-H]^+$); ou (3) a partir da formação de adutos⁹⁸ ($[M+CH_4]^+$, $[M+NH_4]^+$, etc). Nesta fonte, os gases tem a função de nebulizar a amostra líquida e secar o analito através da evaporação.⁹³ Em 2012, Nyadong *et al.* analisaram uma mistura de HCs saturados na fonte de Atmospheric Pressure Laser-Induced Acoustic

Desorption Chemical Ionization (AP/LIAD-CI) usando oxigênio como gás carreador/reagente.⁹⁹ Em 2016, Jin *et al.* compararam a espectrometria de massas por ionização de campo (FI-MS) com a APCI-MS utilizando como analisador um Ion Trap Quadrupolo Linear (LQIT) para determinar a distribuição de HCs em padrões comerciais e em óleos lubrificantes. Eles estudaram a ionização usando os gases oxigênio e nitrogênio, concluindo que o sistema APCI/O₂/hexano produziu predominantemente íons [M-H]⁺.⁹³

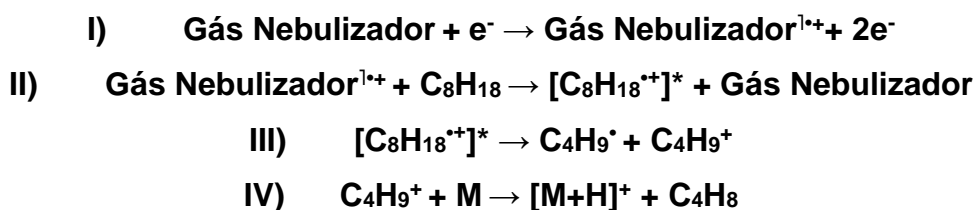
Padrões de Hidrocarbonetos Poliaromáticos (PAHs) também tem sido estudados por espectrometria de massas.^{100,101} Em 2012, Ghislain *et al.* utilizaram uma mistura complexa de PAHs e oxi-PAHs para comparar a ionização pelas fontes ESI, APPI e APCI usando um analisador Q-TOF. Na fonte de APCI(+) os autores identificaram a formação de íons M⁺ e [M+H]⁺ para as análises de PAHs e oxi-PAHs. Eles também avaliaram a influência de alguns solventes na ionização destes compostos, concluindo que o *n*-hexano proporcionou a melhor ionização em compostos de alta massa molecular.¹⁰¹

O mecanismo que melhor explica a ionização de HCs lineares é a partir de abstração de hidreto, ou seja, a formação de íons [M-H]⁺. Em 2016, Tose *et al.* observaram que parafinas lineares, cíclicas e ramificadas, tem sua ionização favorecida pelo uso de HCs de C₅-C₈ como reagente na fonte de APCI. Entre eles, o isooctano quando usado como solvente/reagente forneceu os melhores resultados.¹⁴ O **Esquema 1** mostra as etapas para o mecanismo de ionização de HCs proposta na literatura. No passo **I** ocorre a ionização do gás nebulizador (energia de ionização: O₂ (12,1eV)⁹⁹, N₂ (15,6 eV)⁹⁹, He (24,6 eV)⁸⁹. Após, a formação do íon molecular, Gás Nebulizador¹⁺, ocorre a transferência de energia para uma molécula de solvente formando o cátion radical [C₈H₁₈^{•+}]^{*}, passo **II**. Este cátion radical é altamente reativo e se fragmenta formando duas outras espécies, um radical terciário e um cátion, passo **III**. O cátion formado a partir da molécula do solvente reage com a molécula de isooctano abstraindo um hidreto para formar o íon de reagente final ([C₈H₁₈-H]⁺), passo **IV**, que ioniza o analito formando a espécie [M-H]⁺, passo **V**.



Esquema 1. Proposta de mecanismo de ionização na fonte de APCI(+) para moléculas de HCs saturados usando isooctano como solvente/reagente. Esquema adaptado da literatura.^{14, 94}

De modo semelhante, sugerimos o mecanismo para formação de íons $[\text{M}+\text{H}]^+$ obtidos na ionização de compostos aromáticos por APCI(+). O **Esquema 2** mostra as etapas propostas para o mecanismo de ionização de compostos aromáticos. As etapas I, II e III são semelhantes à proposta anterior na ionização de HCs alifáticos, cíclicos e ramificados. No passo IV o radical $\text{C}_4\text{H}_9^\bullet$ ioniza o analito via transferência de próton, formando a espécie $[\text{M}+\text{H}]^+$. De acordo com Owen *et al.*, o dissulfeto de carbono (CS_2) também pode ser usado para ionizar HCs e PAHs, mas somente através da ionização Penning, $[\text{M}]^{2+}$ porque não contém átomos de hidrogênio para promover a ionização por transferência de prótons ou de hidreto.¹⁰²



Esquema 2. Proposta de mecanismo de ionização de compostos aromáticos na fonte de APCI(+) com formação de íons $[\text{M}+\text{H}]^+$ usando isooctano como solvente/reagente.

Seguindo a metodologia proposta por Tose *et al.*, em 2015, frações de saturados podem ser analisadas por FT-ICR MS utilizando a fonte de ionização química a pressão atmosférica (APCI), usando isooctano como solvente-reagente.¹⁴

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Estudar a ionização de hidrocarbonetos do petróleo por APCI(+)FT-ICR MS.

2.2. Objetivos Específicos

Nas seções 3.1 e 4.1:

- ✓ Cinco padrões de parafina de distribuição de massa molar média diferente (M_w) foram ionizados por APCI(+)FT-ICR MS usando isooctano como o solvente reagente. Os dados das distribuições M_w , número de carbono (CN) e DBE correspondentes aos HCs lineares e cíclicos foram comparados com os resultados obtidos por outros métodos analíticos, tais como cromatografia gasosa de alta temperatura com detector de ionização de chama (HTGC-FID), cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massa (GCxGC/qMS) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) ^1H e ^{13}C .
- ✓ Além disso, a seletividade da técnica APCI(+) MS também foi avaliada na ionização de seis padrões comerciais de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) e misturas entre coroneno ($M_w = 301 \text{ Da}$) e uma amostra comercial de parafina. Finalmente, duas frações saturadas produzidas a partir de uma metodologia de fracionamento saturada, aromática e polar (SAP) foram analisadas por APCI (+) FT-ICR MS e GC x GC-MS, sendo realizada uma comparação detalhada entre os resultados obtidos.

Nas seções 3.2 e 4.2:

- ✓ o objetivo foi comparar a eficiência de ionização de padrões de HCs e PAHs, bem como frações de parafina usando três diferentes gases nebulizadores (ar sintético, N_2 e He) combinados com a técnica de espectrometria de massas APCI(+)FT-ICR. Entre as amostras estão três padrões HCs e três padrões PAHs, um padrão de referência de parafina usado para cromatografia gasosa com chama calibração de ionização (GC-FID) (C5-C120) e duas frações HC saturadas produzido a partir de amostras brasileiras de petróleo.

Nas seções 3.3 e 4.3:

- ✓ Quatro óleos crus e cinco inibidores de deposição de parafinas foram utilizados na tentativa de associar os resultados obtidos pelos testes de dedo frio e reologia com as características de suas frações de saturados obtidas pelo método SAP. Foram utilizados dois espectrômetros de massa de alta resolução (Q-Exactive Orbitrap MS e FT-ICR MS) e cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador do tipo quadrupolo (GCxGC/qMS), para entender as interações moleculares entre inibidores e parafinas de petróleo.

3. Metodologia

Seguindo os objetivos, os materiais e métodos foram divididos em 3 partes: (3.1) Análise de hidrocarbonetos por APCI(+)FT-ICR MS: Um novo ponto de vista da caracterização de frações não-polares de petróleo. (3.2) Avaliação do efeito do gás nebulizador (N₂, He e ar sintético) na ionização padrões de hidrocarbonetos, aromáticos condensados e frações de parafinas por APCI(+)FT-ICR MS; (3.3) Estudo do efeito de Inibidores de deposição de parafinas sobre a Composição Química de Frações de Saturados por APCI(+)FT-ICR MS: Uma Correlação com os Testes de Dedo-Frio e Reologia.

3.1. Análise de hidrocarbonetos por APCI(+)FT-ICR MS: Um novo ponto de vista da caracterização de frações não-polares de petróleo. Amostras e Reagentes

3.1.1. Amostras e Reagentes

Cinco padrões de parafina, denominados padrão W1– W5, contendo números de carbono variando de C₅ a C₁₂₀ (grau analítico, com pureza superior a 99,5 %) foram usados neste estudo. Os padrões W1 e W3 foram adquiridos da Vetec Química Fina Ltda, Brasil; o padrão W2 foi fornecido pela Sigma-Aldrich Chemicals, EUA; o padrão W4 foi o resultado de um processo petroquímico comercial; e finalmente, o padrão W5 foi um material de referência usado para calibração GC-FID (AC 655, EUA). O isooctano foi adquiridos da Vetec Química Fina Ltda, Brasil (> 99,5 %, UV/HPLC) e usado como reagente APCI. Metanol, trifluoroacetato de sódio (NaTFA), L-arginina e ácido fórmico (HCOOH) também foram adquiridos da Sigma-Aldrich Chemicals, EUA (> 99 %) e usados para a calibração do FT-ICR-MS. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos sem qualquer purificação adicional.

Seis padrões de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) foram adquiridos da Sigma-Aldrich Chemicals, EUA. Eles foram nomeados padrão A1 - A6 e são: padrão A1, 2,9-dipropilanttra [2,1,9-def: 6,5,10d'e'f '] diisoquinolina1,3,8,10 (2H, 9H) tetrona (≥ 99 %, HPLC); padrão A2, mistura de componentes adicionais EPA 8100 PAH (97 %, HPLC); padrão A3, benz[a]antraceno (98 %, HPLC); padrão A4, coroneno (99 %, HPLC);

HPLC); padrão A5, *N, N'*-bis (3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) ($\geq 99\%$, HPLC); e padrão A6, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (97 %, HPLC).

As frações de saturados SAP foram separadas por uma coluna de cromatografia líquida preparativa sob vácuo de médio a baixo para duas amostras de óleo cru. As propriedades físico-químicas dos dois óleos brutos e as quantidades de suas respectivas frações obtidas por SAP estão detalhadas na **Tabela 3.1**. Para o fracionamento, aproximadamente 20 g de sílica (mesh 230-400) foi ativada a 120 °C por 12h e empacotada em coluna de vidro de 1,6 cm. No topo da coluna, foram adicionados 200 mg de óleo bruto. Foi realizada uma eluição sucessiva totalizando 200 mL de hexano (99 % PA), 200 mL de diclorometano: hexano 1:1 (v/v) (99 % PA para diclorometano) e 200 mL de metanol (99,9 %, HPLC), para separar as frações de saturados, aromáticos e compostos polares, respectivamente. Os solventes foram removidos usando um rotaevaporador a vácuo para recuperar as frações de SAP. Os resultados estão descritos na **Tabela 3**; as porcentagens de frações saturadas produzidas a partir das duas amostras de óleo cru, denominadas frações S_A e S_B, foram iguais a 62 e 76 % em massa, respectivamente.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos dois óleos brutos utilizados no fracionamento SAP. O desvio padrão associado aos dados numéricos é mostrado entre parênteses.

Óleo Cru	°API	NAT (mg KOH.g ⁻¹)	Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)	Ponto de Fluidez (°C)	Enxofre total (% m/m)	Saturados (% m/m)	Aromáticos (% m/m)	Polares (% m/m)
1	27,88	0,314 (0,021)	20,42 (0,11)	-12,0	0,3714 (0,0003)	61,7	24,4	13,9
2	34,46	0,095 (0,007)	31,13 (0,09)	6,0	0,0575 (0,0003)	75,5	15,0	9,6

NAT: Número de acidez total

3.1.1.1. Preparação de misturas de parafinas / PAH

Para avaliar a eficiência da técnica APCI(+) na ionização seletiva de HCs, uma amostra de parafina (padrão P4) foi dopada com coroneno (Padrão A4) nas concentrações de 2,5, 5, 15 e 25 µg.mL⁻¹. Anteriormente, as soluções de parafina e

coroneno foram preparadas individualmente na concentração de 0,5 mg.mL⁻¹ em isooctano.

3.1.2. APCI(+)FT-ICR MS

As análises de FT-ICR MS foram realizadas usando um híbrido de 9,4 T Q-FT-ICR MS (Solarix, Bruker Daltonics Bremen, Alemanha) equipado com uma fonte comercial de APCI (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha) ajustado para operar na faixa de m/z 200-2000. Os padrões de parafinas e padrões comerciais de PAH, assim como as frações de saturados e misturas de parafina/PAH, foram analisadas usando o modo de ionização positivo, APCI(+). As amostras foram diluídas em isooctano para 0,5 mg.mL⁻¹. A solução resultante foi sonicada por 60 min a 40 °C e analisada por infusão direta com uma vazão de 20 µL.min⁻¹. As condições da fonte APCI (+) foram as seguintes: pressão e temperatura do gás nebulizador (nitrogênio) de 2,0 bar e 320 °C, tensão capilar de 4 kV, temperatura capilar de 180 °C, vazão de gás de secagem de 4 L.min⁻¹, placa final offset de 500 V, skimmer de 35 V, tensão de colisão de -1,5 V, e descarga corona de 9 µA.

No analisador FT-ICR MS, foi utilizado um tempo de acumulação de 0,02 s no hexapolo. Cada espectro foi adquirido usando 200 scans e domínio de tempo de 4 M. Todos os espectros de massa foram calibrados externamente usando L-arginina (m/z 200-2000), em seguida recalibrados internamente usando os compostos alquilados homólogos mais abundantes em cada amostra.^{74,75,103-105} As experiências de espectrometria de massa em tandem (MS²) foram realizadas num quadrupolo acoplado a um espectrometro de massa FT-ICR. Os experimentos APCI(+) MS/MS foram realizados usando energias de colisão de 15-30 % para os íons de m/z 561, 589, 603, 645, 673 e 701, e 0-30 % para os dois padrões comerciais de PAH (íons de m/z 229 e 301).¹⁰⁶ O poder de resolução ($m/\Delta m_{50\%}$ de 420.000 a 530.000 no m/z 400, onde $\Delta m_{50\%}$ é a largura a meia altura do sinal de m/z 400) e a exatidão de massa foi inferior a 3 ppm, e atribuições da fórmula molecular inequívocas para todos os íons. Os espectros de massa foram adquiridos e depois processados com um algoritmo personalizado desenvolvido especificamente para dados de petróleo usando o software Composer (Sierra Analytics, Pasadena, CA, EUA). Os dados de MS foram processados e as composições elementares das moléculas foram determinadas a partir dos valores m/z . Distribuições de classes, gráficos de DBE

versus número de carbono (NC) e gráficos de DBE por intensidade foram construídos para a interpretação dos resultados.¹⁴ Para os gráficos NC *versus* DBE e DBE *versus* intensidade, DBE corresponde ao número de anéis e/ou o número de ligações duplas em cada estrutura molecular. O nível de insaturação de cada composto pode ser deduzido diretamente de seu valor DBE, de acordo com a **Eq. (1)**:

$$\text{DBE} = \text{C} - \text{H}/2 + \text{N}/2 + 1$$

Equação 1

onde C, H e N são os números de átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente, na fórmula molecular.

3.1.3. Cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC)

As análises de HTGC dos padrões de parafina e frações saturados foram realizadas usando o equipamento Agilent 6890 N Network GC System customizado pela Analytical Control (AC, Holanda) com um detector de ionização de chama (FID). As amostras de parafina foram diluídas em CS₂ em 2 % m/m, e 1 µL de amostra foram injetados na coluna capilar HT750 (5 m × 0,53 mm × 0,1 µm, fornecida pela Analytical Control) usando um injetor automático. O HTGC foi calibrado usando uma mistura padrão contendo números de carbono de C₅ a C₁₂₀, de acordo com a norma ASTM D 7169-05. As análises foram realizadas sob fluxo de hélio de 15 mL.min⁻¹ e programa de temperatura de -20 a 430 °C a 10 °C.min⁻¹.

A temperatura inicial de injeção foi de 50 °C, e foi aumentada para 430 °C a uma taxa de 15 °C.min⁻¹, e então mantida constante por 26 minutos. O detector foi mantido a 430 °C. A frequência de aquisição de dados foi de 10 Hz. Os dados de HTGC foram analisados utilizando o software GC ChemStation Rev. B.03.01-1.1 SR-[317] e a versão 8.4.0.0.

3.1.4. Espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C dos cinco padrões de parafina foram registrados num espectrômetro Varian VRMNS 400, operando a 9,4 T e utilizando uma sonda ¹H/X/D de banda larga de 5 mm. Os experimentos foram realizadas a 25

°C, utilizando 20 mg de parafina diluída em 0,6 mL de clorofórmio deuterado. O tetrametilsilano (TMS) foi usado como um padrão interno para definir a escala de ambiente químico. Utilizou-se uma janela espectral de 6410,3 Hz, com tempo de relaxação de 1,5 s, e 512 transientes para cada espectro. O agente de relaxação $\text{Cr}(\text{Acac})_3$ foi diluído em clorofórmio deuterado a 50 mM. Para o RMN ^{13}C , empregou-se a mesma solução utilizada nos experimentos de RMN de ^1H , com janela espectral de 25510,2 Hz, tempo de relaxação de 15 s e 20.000 scans, com um ângulo de pulso de 90° (9,5 ms). O modo desacoplador foi ajustado para invertido afim de evitar o efeito Overhauser (NOE). Os espectros obtidos para os padrões de parafina foram integrados de 9,0 a 6,0 ppm (para a região de hidrogênio aromático) e de 4,0 a 0,0 ppm (para a região de hidrogênio alifático). Esse procedimento foi análogo ao método descrito por Oliveira *et al.*¹⁰⁷

3.1.5. Cromatografia gasosa bidimensional (GC×GC-MS)

Os padrões de parafina (P1-P3) e duas frações saturadas de petróleo (denominadas pelas frações S_A e S_B) (todas a 500 mg.L^{-1}) foram analisadas por GC×GC-qMS (sistema Shimadzu QP2010 Ultra) com um modulador ZX1-GC × GC (Zoex, Houston, TX, EUA). A separação cromatográfica foi realizada por duas colunas, na qual, a primeira coluna trata-se de uma coluna DB-5, 5 % fenil e 95 % metilpolisiloxano ($30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm i.d.} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$ espessura do filme, J & W Scientific, Agilent Technologies, EUA) e a segunda coluna uma DB-17, 50 % fenil e 50 % metilpolisiloxano ($1,8 \text{ m} \times 0,10 \text{ mm} \times 0,10 \text{ }\mu\text{m}$, J & W Scientific, Agilent Technologies, EUA). A programação da temperatura do forno iniciou-se a 140°C por 5 minutos, em seguida, uma rampa de 2°C.min^{-1} até 310°C e finalmente manteve-se a 310°C por 10 min, para um tempo total de análise de 100 min. A temperatura/interface do injetor e a fonte de íons foram mantidas a 300°C . As análises foram realizadas utilizando o modo *splitless* e o gás hélio (5.0) como gás de arraste, a um fluxo constante de $1,5 \text{ mL.min}^{-1}$. A faixa de massa foi examinada de 50 a 600 Da, com um período de modulação de 8 s. O software GC Image (ZOEX Corporation, Houston, Texas, EUA) foi utilizado para identificação de compostos.^{52,53}

3.2. Avaliação do efeito do gás nebulizador (N₂, He e ar sintético) na ionização padrões de hidrocarbonetos, aromáticos condensados e frações de parafinas por APCI(+)FT-ICR MS

3.2.1. Materiais e Reagentes

Três diferentes compostos modelos de hidrocarbonetos foram usados: um padrão de hidrocarboneto (HC) cíclico (5- α -colestano, ≥ 97 %, HPLC), um padrão HC ramificado com duplas alternadas (esqualeno, ≥ 98 %), e um padrão linear (hexatriacontano, 98 %). Três padrões aromáticos condensados (CA) (coroneno (A4) (≥ 99 %, HPLC), benz[a]antraceno (A3) (98 %, HPLC) e *N,N'*-bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) (A5) (≥ 99 %, HPLC)) foram adquiridos da Sigma-Aldrich Chemicals, EUA. Também foram usados um padrão de *n*-parafina, contendo número de carbonos (NC) entre C₅ a C₁₂₀, fornecido por AC 655, EUA, grau analítico com pureza superior a 99,5 %, (usado como material de referência para calibração de GC-FID), e duas frações de HCs saturados (frações SA1 e SA2). A fração SA1 foi obtida a partir de um método de separação de frações saturados, aromático e polares, (SAP – SA1), enquanto que a fração SA2 foi obtida por um processo petroquímico comercial (CENPES/PETROBRAS, Brasil – SA2).

O método de separação SAP utilizado foi realizado usando cromatografia em coluna para obtenção da fração SA1. Aproximadamente 4 g de sílica (malha 70-230 mesh) foram ativadas a 120 °C durante 12 h. A sílica foi embalada em uma coluna de vidro de 12 cm. No topo da coluna, foram adicionados 50 mg de óleo bruto. A eluição sucessiva foi realizada com um volume total de 35 mL de hexano (99 % PA), 50 mL de mistura diclorometano: hexano 9:1 (% v/v) (99 % PA) e 40 mL de metanol (99,9 %, HPLC), para separar as frações de compostos saturados, aromáticos e polares, respectivamente. A fração de saturados obtida foi denominada SA1 e foi deixada secar à temperatura ambiente. A porcentagem obtida da fração saturada foi $58,2 \pm 3,9$ % peso.

Acetonitrila, o trifluoroacetato de sódio (NaTFA), com pureza analítica $> 99,9$ %, foram adquiridos da Sigma-Aldrich Chemicals, EUA, e utilizados para a calibração do FT-ICR MS. O isooctano fornecido pela Vetec Química Fina Ltda, Brasil, foi utilizado na preparação da solução de parafinas e como reagente APCI. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos sem qualquer posterior purificação.

Os gases, ar sintético (20 % de O₂, 80 % de N₂ de grau FID 99,999 %), nitrogênio, N₂, e hélio, He, ambos de grau analítico (5,0 e 99,999 %) foram adquiridos da White Martins Praxair Inc., Brasil, e foram testados como gases nebulizadores na fonte APCI.

3.2.2. APCI(+) MS

As análises de FT-ICR MS foram realizadas usando um híbrido MS 9,4 T Q-FT-ICR (Solarix, Bruker Daltonics Bremen, Alemanha) equipado com uma fonte comercial APCI (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha) operando na faixa de m/z 200-2000. Todas as amostras foram analisadas usando a fonte de APCI no modo positivo de ionização, APCI (+).

As amostras foram diluídas em isooctano para 0,5 mg.mL⁻¹. A solução resultante foi sonicada durante 15 minutos a 40 °C e injetada diretamente com uma taxa de fluxo de 15-40 µL.min⁻¹. A eficiência da ionização de hidrocarbonetos nas amostras de parafina foi avaliada em função do tipo de gás nebulizador APCI utilizado (ar sintético, N₂ ou He). As condições de fonte de APCI(+) foram as seguintes: temperatura e pressão do gás nebulizador de 320 °C e 2,0 bar, voltagem do capilar (2,5-3,1) kV, temperatura do capilar de 180 °C; N₂ como gás de secagem a 1-4 L min⁻¹; end plate offset de -500 V; Skimmer de 30-40 V; voltagem de colisão de -(5, 12) V; e descarga corona de 3000-9000 nA. Os parâmetros de ionização utilizados para cada tipo de gás nebulizador empregado está descritos na **Tabela 4**.

Tabela 4. Parâmetros da análise APCI(+)FT-ICR MS sob influência de três gases diferentes na ionização.

Parâmetros	Ar Sintético	Nitrogênio	Hélio
Capilar (V)	2500, 3100	2500, 3100	2500, 3100
Discharge Corona (nA)	3000, 3500	3000-9000	3000-9000
Taxa de fluxo do gás de secagem (L/min)	1,0; 4,0	1,0; 4,0	1,0; 4,0
Tempo de acumulação dos íons (sec)	0,010-0,250	0,025-0,250	0,040-0,250
Tempo de voo (sec)	0,750-1,000	0,750-0,900	0,700-0,900
Voltagem de Colisão (V)	-5,0; -12,0	-5,0, -12,0	-5,0, -12,0
Skimmer (V)	30,0-40,0	30,0-40,0	30,0-40,0
Vazão de injeção ($\mu\text{L}/\text{min}$)	15,00-30,00	15,00-30,00	15,00-40,00
Vazão do gás nebulizador (bar)	1,0; 2,0	1,0; 2,0	1,0; 2,0

Cada espectro foi adquirido acumulando 200 scans com um domínio de tempo de 4M (*mega-point*). Todos os espectros de massas foram calibrados externamente usando uma solução de 0,1 mg.mL⁻¹ de Arginina (m/z de 200 a 2000). O poder de resolução ($m/\Delta m_{50\%}$ a partir de 400 000 no m/z 400, sendo $\Delta m_{50\%}$ a largura a meia altura do sinal referido) e precisão de massa < 2 ppm forneceu as atribuições de fórmulas moleculares inequívocas para todos os íons moleculares carregados individualmente. Os espectros de massa APCI(+) das frações e do padrão de GC foram processados com um algoritmo personalizado desenvolvido especificamente para dados petrolíferos, usando o software Composer (Sierra Analytics, Pasadena, CA, EUA). As distribuições de classe e DBE, DBE *versus* número de carbono (NC) foram plotadas para promover a interpretação dos resultados.

3.3. Estudo do efeito de Inibidores de Deposição de Parafinas sobre a Composição Química de Frações de Saturados por APCI(+)FT-ICR MS: Uma Correlação com os Testes de Dedo-Frio e Reologia

3.3.1. Reagentes e amostras

Neste trabalho foram utilizados quatro óleos de diferentes poços (P1, P2, P3 e P4) e cinco soluções testadas como inibidores de deposição de parafinas (I1, I2, I3, I4 e I5). A caracterização dos óleos foi realizada por determinação da densidade, teor de água por Karl Fischer e do ponto de fluidez.

A determinação da densidade foi realizada seguindo a norma ASTM D 7042 (2004) utilizando um densímetro digital DMA 5000 (ANTON PAAR). As medidas foram realizadas na temperatura de 20 °C. Para se determinar o teor de água nas amostras de petróleo foi utilizada a titulação potenciométrica de Karl Fischer com um potenciometro automático da marca Metrohm, modelo 836, segundo a norma ASTM D 1744. As medidas de ponto de fluidez foram realizadas utilizando um equipamento automático PCA-70X.

Quatro frações de hidrocarbonetos saturados (SAT_P1 – SAT_P4) dos óleos P1-P4, foram obtidas a partir de um fracionamento de um óleo cru usando o método saturados, aromáticos e polares (SAP).³⁹ O método SAP de separação utiliza-se uma coluna cromatográfica. Aproximadamente 4 g de sílica (70-230 mesh) foram ativadas a 120°C por 12h. A sílica foi empacotada numa coluna de vidro de 12 cm. Foram adicionados 50 mg de óleo cru no topo da coluna. Sucessivas eluições foram realizadas com um volume final de 35 mL de hexano (99 % PA), 50 mL de diclorometano:hexano 9:1 (% v/v) (99 % PA) e 40 mL de metanol (99,9 %, HPLC), separando as frações na seguinte ordem: saturados, aromáticos e polares, respectivamente. Os solventes foram evaporados à temperatura ambiente na capela. As porcentagens das frações (SAT_P1 – SAT_P4) foram iguais a $60,3 \pm 6,5$ % m/m; $73,7 \pm 1,8$ % m/m; $56,7 \pm 1,9$ % m/m; e $58,1 \pm 2,6$ % m/m, respectivamente.

Acetonitrila e Arginina com graus de pureza analítico > 99.99 %, foram adquiridas pela Sigma–Aldrich Chemicals, USA, e usadas na calibração do FT-ICR MS. Isooctano foi adquirido pela Vetec Química Fina Ltda, Brasil, e usado no preparo das soluções de parafinas. Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma outra purificação.

3.3.2. Avaliação dos Inibidores

3.3.2.1. Ensaios de Simulação Física de Deposição (Dedo-frio)

A técnica utilizada neste trabalho para realizar os testes de deposição de parafinas foi a técnica de dedo-frio, também conhecida como *cold finger* ou *cold spot*. Este aparato foi utilizado nos ensaios de deposição de parafinas. O procedimento experimental consistiu em mergulhar um dedo de metal em 200 mL de óleo com e/ou sem inibidor, controlando a temperatura do dedo e a temperatura do óleo, além da rotação do “dedo” de metal. A simulação física de deposição foi realizada em quatro diferentes óleos (P1, P2, P3 e P4). Todos os óleos crus foram testados com os inibidores I1 e I2 utilizando a rotação de 200 rpm, temperatura do dedo de 5 °C, temperatura do óleo de 25 °C e a concentração de 1000 mg.L⁻¹. O óleo P4 também foi também testado com os inibidores I3, I4 e I5, na rotação de 300 rpm. Todos os ensaios tiveram duração de 24 h. A **Tabela 5** descreve as condições dos ensaios realizados no simulador físico de deposição para cada óleo e inibidor avaliado.

Tabela 5. Condições dos ensaios realizados no simulador físico de deposição de parafinas.

Petróleo	Concentração do inibidor (mg.L ⁻¹)	Inibidor	T _{Petróleo} (°C)	T _{dedo-frio} (°C)	Rotação (rpm)
P1	1000	I1	25	5	200
	1000	I2	25	5	200
P2	1000	I1	25	5	200
	1000	I2	25	5	200
P3	1000	I1	25	5	200
	1000	I2	25	5	200
P4	1000	I1	25	5	200
	1000	I2	25	5	200
	2000	I3	25	10	300
	2000	I4	25	10	300
	2000	I5	25	10	300
	5000	I1	25	10	300
	5000	I3	25	10	300

3.3.2.2. Reologia

As análises reológicas foram realizadas no reômetro Anton Paar Physica MCR-301 com um sensor CC-10. O petróleo foi pré-aquecido até a temperatura de 80 °C. Foram realizadas análises com os petróleos (P1, P2, P3 e P7) originais (óleo cru) e inibidos nas mesmas concentrações dos testes de dedo-frio (**Tabela 5**). As curvas reológicas foram realizadas nas taxas de cisalhamento de 10 e 120 s⁻¹ com rampa de temperatura de -1 °C. min⁻¹ variando entre 60 °C e -4 °C. As curvas obtidas foram sobrepostas para comparação. O desempenho do inibidor de parafinas pode ser verificado pelo comportamento das curvas obtidas na faixa de temperatura abaixo da TIAC.

3.3.3. APCI(+)-MS

3.3.3.1. FT-ICR MS

As análises de FT-ICR MS foram realizadas usando um híbrido MS 9,4 T Q-FT-ICR (Solarix, Bruker Daltonics Bremen, Alemanha) equipado com uma fonte comercial APCI (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha) operando na faixa de m/z 200-2000. Todas as amostras foram analisadas usando a fonte de APCI no modo positivo de ionização, APCI(+).

Quatro frações de saturados (SAT_P1 – SAT_P4) obtidas pelo fracionamento dos petróleos P1-P4 a partir do método SAP foram diluídas em isooctano na concentração de 0,5 mg.mL⁻¹. A solução resultante foi sonicada durante 30 minutos e injetada diretamente com uma taxa de fluxo de 30 µL.min⁻¹. Foi usado He como gás nebulizador. As condições da fonte de APCI(+) foram as seguintes: temperatura e pressão do gás nebulizador de 350 °C e 1,5 bar, voltagem do capilar –(3.1) kV, temperatura do capilar 180 °C; N₂ como gás de secagem no fluxo de 1 L.min⁻¹; end plate offset de -500 V; skimmer de 30 V; voltagem de colisão de –5 V; e descarga corona de 5000 nA.

Cada espectro foi adquirido pela acumulação de 200 scans em 4M (*mega-point*). Foi realizada a calibração externa do analisador utilizando arginina na concentração de 0,1 mg.mL⁻¹ e faixa de massa de 200-1500 Da. Posteriormente os espectros foram recalibrados automaticamente e processados usando o software Composer (Sierra Analytics, Modesto, CA, U.S.A.).¹⁰⁸⁻¹¹². O poder de resolução ($m/\Delta m_{50\%}$ de 453 000 no m/z 400, onde $\Delta m_{50\%}$ é a largura a meia altura do sinal de m/z 400).

3.3.3.2. Orbitrap

Foram realizadas análises de espectrometria de massas das frações de saturados utilizando um espectrômetro Q-Exactive Orbitrap (Thermo Fisher Scientific, Germany),¹¹³ e fonte de APCI no modo positivo de ionização. A metodologia de preparo foi semelhante ao usado para as análises por FT-ICR MS, onde as soluções de parafinas foram preparadas na concentração de 0,5 mg.mL⁻¹. A solução resultante foi sonicada por 10 min a 40 °C e infundida diretamente no fluxo de 40 µL.min⁻¹. As condições de análise por APCI(+) foram: sheath gas 40 (unidades

arbitrárias), gás auxiliar de 20 (unidades arbitrárias), temperatura de 275 °C, Voltagem do capilar de 4.0 kV, e S-Lens 100. Cada espectro foi adquirido pela acumulação de 50 scans usando 10 micro-scans, totalizando 500 scans. Todos os espectros foram calibrados externamente usando uma solução LTQ Orbitrap Velos, na faixa de m/z 50 até m/z 2000. O poder de resolução foi de $m/\Delta m_{50\%} = 140\,000$ (no qual $\Delta m_{50\%}$ é a largura do sinal a meia altura - m/z 200). Os dados foram processados usando o software Composer (Sierra Analytics, Modesto, CA, U.S.A.).

3.3.4. Cromatografia bidimensional (GC×GC/q-MS)

As quatro frações de saturados (SAT_P1 – SAT_P4) foram analisadas por cromatografia bidimensional. Todas as soluções foram preparadas na concentração de 500 mg.L⁻¹ em diclorometano e analisadas por GC×GC/q-MS (Shimadzu QP2010 Ultra system) com um modulador ZX1-GC×GC (Zoex, Houston, TX, USA). A separação cromatográfica foi realizada usando duas colunas, sendo a primeira coluna composta por DB-5, 5 % fenil e 95 % metilpolisiloxano (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm de espessura do filme, J&W Scientific, Agilent Technologies, USA) e a segunda coluna com DB-17, 50 % fenil e 50 % metilpolisiloxano (1.8 m × 0.10 mm × 0.10 µm, J&W Scientific, Agilent Technologies, USA). A temperatura do forno se iniciou em 70 °C, com isoterma de 3 minutos, seguida de rampa de 2 °C.min⁻¹ até 310 °C, e finalmente nova isoterma de 10 min a 310 °C, resultando num tempo total de análise de 133 minutos. A interface da temperatura do injetor e a temperatura da fonte de ionização foi mantida em 300 °C. As análises foram realizadas usando modo *splitless* e hélio como gás de arraste (5.0, analítico) à vazão de 1.0 mL.min⁻¹. A faixa de massa analisada foi de 50 a 600 Da, com período de modulação de 6 s. O software GC Image (ZOEX Corporation, Houston, Texas, USA) foi usado para identificação dos compostos.^{52,53}

4. Resultados e Discussão

Do mesmo modo que a metodologia foi dividida em 3 partes, os resultados e discussão foram divididos em: (4.1) Análise de hidrocarbonetos por APCI(+)FT-ICR MS: Um novo ponto de vista da caracterização de frações não-polares de petróleo. (4.2) Avaliação do efeito do gás nebulizador (N_2 , He e ar sintético) na ionização padrões de hidrocarbonetos, aromáticos condensados e frações de parafinas por APCI(+)FT-ICR MS; (4.3) Estudo do efeito de Inibidores de deposição de parafinas sobre a Composição Química de Frações de Saturados por APCI(+)FT-ICR MS: Uma Correlação com os Testes de Dedo-Frio e Reologia.

4.1. Análise de hidrocarbonetos por APCI(+)FT-ICR MS: Um novo ponto de vista da caracterização de frações não-polares de petróleo.

Nesta seção o objetivo foi correlacionar os resultados obtidos por APCI(+)FT-ICR MS na caracterização de padrões de parafinas com outras metodologias analíticas, entre elas RMN e cromatografia, e investigar a supressão da ionização de parafinas na fonte de APCI provocada por compostos aromáticos foram usados padrões de hidrocarbonetos poliaromáticos PAHs na ionização de parafinas por APCI(+)FT-ICR MS.

Especificamente, dados de M_w , número de carbonos e distribuições de DBE correspondentes a HCs lineares e cíclicos obtidos por APCI(+)FT-ICR MS foram comparados aos resultados obtidos por cromatografia gasosa de alta temperatura com detector de ionização de chama (HTGC-FID), cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada espectrometria de massa (GC x GC-MS) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de 1H e ^{13}C . A seletividade da técnica APCI(+) também foi avaliada na ionização de seis padrões comerciais de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) e misturas entre coroneno ($M_w = 301$ Da) e uma amostra comercial de parafina. Além disso, duas frações saturados separadas a partir de uma metodologia de fracionamento de saturados, aromáticos e polar (SAP) foram analisadas por APCI(+)FT-ICR MS e GC x GC-MS, sendo realizada uma comparação detalhada entre os resultados obtidos.

4.1.1. Padrões de Parafinas

A **Figura 8(a–e)** mostra os espectros de massa APCI(+) FT-ICR obtidos para os cinco padrões de parafina (padrão W1-W5). O padrão W1, W2 e W3 tiveram uma distribuição m/z variando de 200-650, com massa molecular média (M_{ws}) centrada em m/z 431, 444 e 572, respectivamente. Essas distribuições corresponderam a números de carbono (NCs) variando de C_{16} a C_{48} . Por outro lado, maiores distribuições de HCs (m/z 200–800 e m/z 200–1200) foram observadas para os padrões W4 e W5, sendo indicativo da existência de HCs de alto peso molecular com NCs variando de C_{16} - C_{58} e C_{30} - C_{76} , respectivamente. Estas espécies foram ionizadas via perda de um hidreto (H^-), formando assim cátions $[M-H]^+$.

A ampliação em torno da região m/z 323 na **Figura 8** exibe como sinal mais intenso m/z 323.3673 correspondente ao cátion $[C_{23}H_{48}-H]^+$ com DBE = 0. Baixa abundância de espécies HCs com heteroátomo, correspondentes a compostos nitrogenados e oxigenados, também foram detectados como cátions $[C_{22}H_{44}O-H]^+$ e $[C_{19}H_{36}N_2O_2-H]^+$, com m/z 323.3309 e 323.2693 e DBEs de 1 e 2, respectivamente. Estes compostos originaram-se de reações de moléculas do gás de nebulizador (N_2), o solvente reagente usado na fonte APCI (isooctano) e O_2 (da atmosfera) com compostos HC na presença da descarga corona.^{14, 99}

De modo geral, a análise APCI(+) demonstrou ser eficiente na ionização de HCs. Portanto, APCI(+) é uma técnica promissora na identificação de HCs saturados e/ou insaturados (especificamente *n*-parafinas, iso-parafinas e cicloparafinas), que por sua vez, são os principais contribuintes para a compreensão do processo de deposição de parafinas que ocorre durante a produção de petróleo.

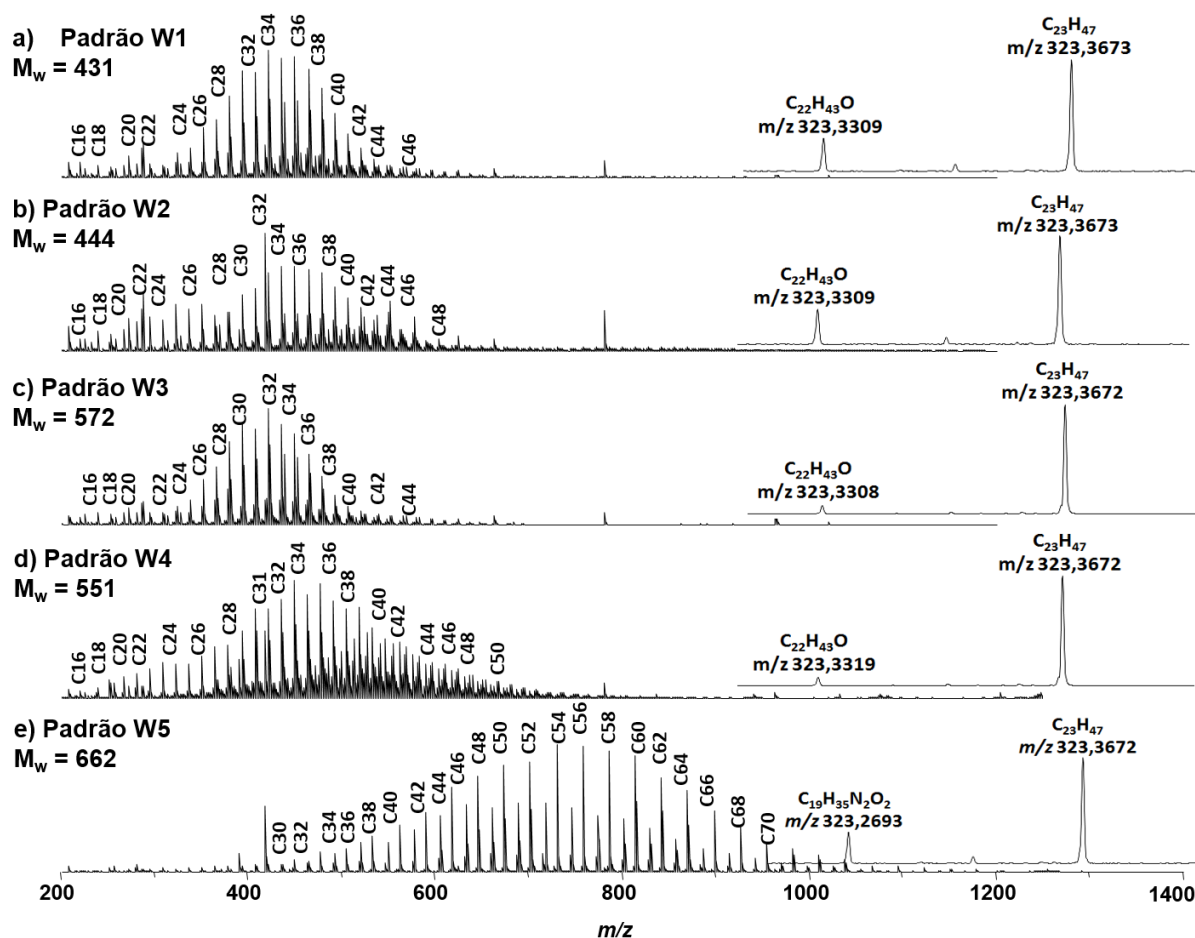


Figura 8. Espectros de massas obtidos por APCI(+)-FT-ICR dos padrões de parafina W1–W5 preparados na concentração de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ em isooctano.

Cromatogramas da análise HTGC dos padrões W1-W5 são mostrados na **Figura 9(a-e)** e pôde-se estabelecer uma comparação com a técnica APCI(+)-FT-ICR MS. Os HCs foram identificados com base nos tempos de retenção de *n*-parafinas conhecidas, com NCs variaram de C₁₀-C₁₀₀. A **Figura 9** mostra que os NCs das *n*-parafinas presentes nos padrões W1-W3 variaram de C₁₅-C₃₉, enquanto que para o padrão W4 e W5 variaram de C₁₈-C₄₆ e C₈-C₁₀₀, respectivamente. No entanto, a técnica HTGC identifica apenas HCs saturados, enquanto HCs ramificados e cíclicos não são resolvidos.^{92,99} Por outro lado, o APCI(+)-FT-ICR MS é capaz de distinguir a composição química das parafinas entre os HCs saturados, ramificados ou cíclicos.¹⁴

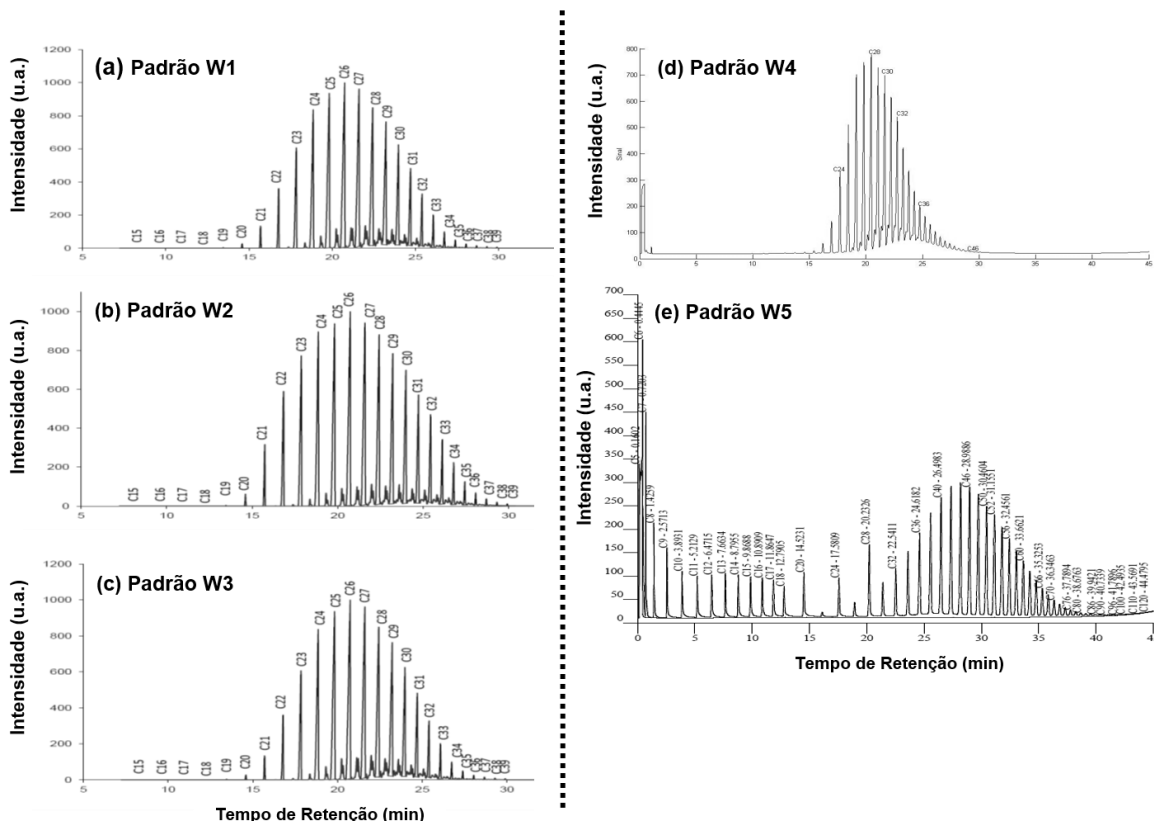


Figura 9. Análises de HTGC dos cinco padrões de parafinas (W1-W5). Os NCs das *n*-parafinas foram marcados acima do cromatograma com base nos tempos de retenção de *n*-parafinas modelo.

Para facilitar a visualização dos dados de APCI(+)FT-ICR MS, foram construídos diagramas de classes, e suas abundâncias seguiram a ordem: HC[H] > N[H] > O[H] > NO[H] ~ NO₂[H] > O₂[H] > outros (**Figura 10a**). A análise por APCI(+) auxiliado pelo reagente isooctano mostrou-se eficaz para a ionização seletiva de HCs, onde estas espécies foram dominantes nos padrões W3 e W4 (**Figura 10a**). Todos os padrões de parafinas mostraram compostos heteroatômicos, onde uma maior abundância dessas classes de compostos foi encontrada nos padrões W1 e W5 (**Figura 10a**).

Gráficos de DBE *versus* intensidade também foram construídos (**Figura 10b**), e uma menor distribuição DBE foi observada para W1, W2 e W5, enquanto para W3 e W4, os valores DBE variaram de 0 a 9. Valores de DBE maiores que 1 é indicativo da presença de parafinas policíclicas (cicloalcanos e naftenos), bem como de espécies de PAH. Apesar da existência de HCs com DBE ≠ 0, a abundância relativa de HCs saturados (ou seja, DBE = 0) foi sempre maior (**Figura 10b**).

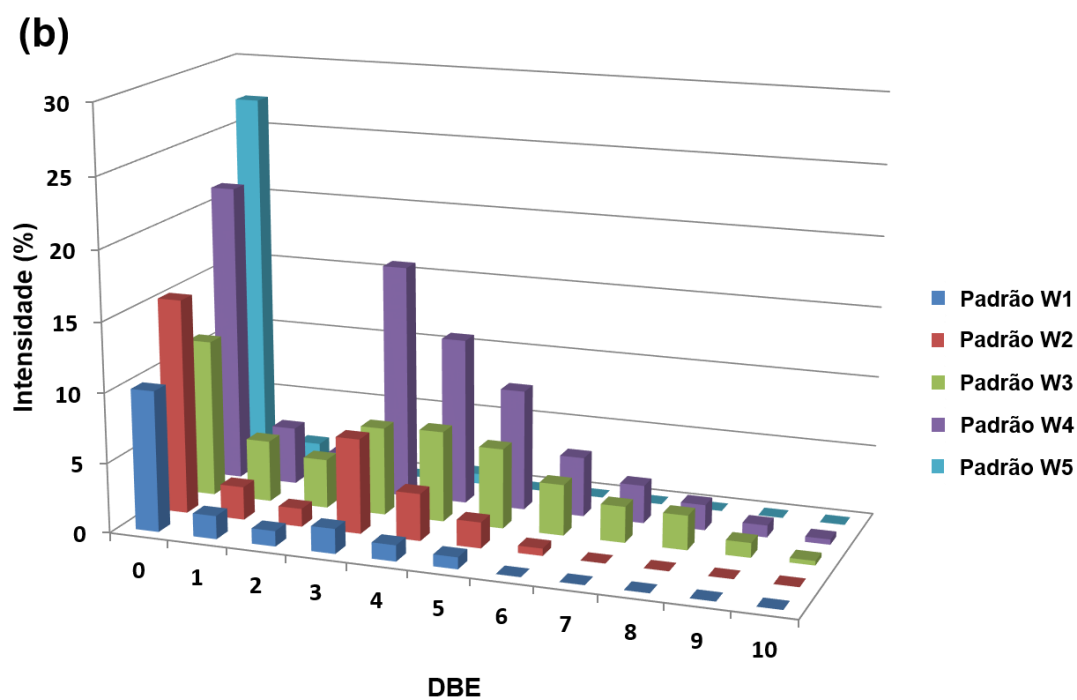
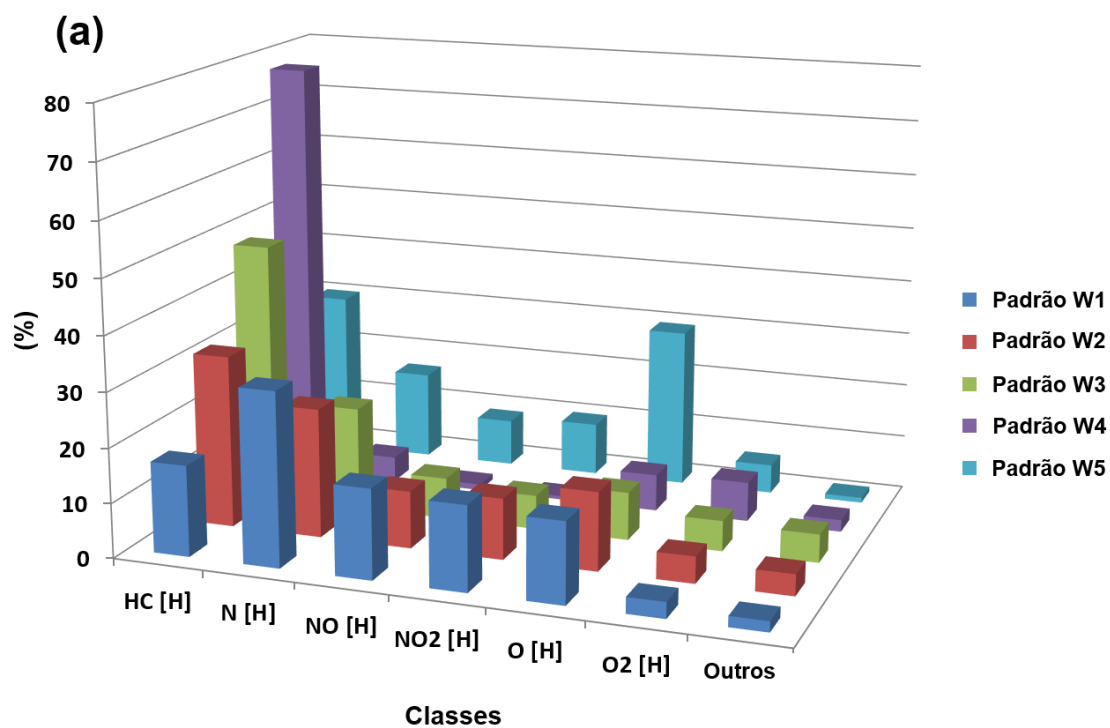


Figura 10. Diagramas de classes (a) e distribuição DBE por classe HC (b) para os padrões de parafinas W1-W5 obtidos a partir de dados de APCI(+)FT-ICR MS

O perfil químico da distribuição de NC entre as amostras de parafina é mostrado na **Figura 11(a-e)** a partir da construção de gráficos DBE *versus* NC. Diferente das outras amostras, uma distribuição mais ampla e rica em NC foi observada apenas para o padrão W5, com HCs alifáticos (DBE = 0) contendo NCs variando de C₂₀-C₇₈, com a distribuição máxima centrada em C₄₇. Este resultado corrobora com os dados da HTGC, que mostraram uma distribuição de NC variando de C₈-C₈₆ com um máximo centrado em C₄₆ (**Figura 11(e)**). Para os padrões W3 e W4, a detecção de HCs policíclicos foi mais evidente (**Figura 11(c-d)**), onde dois conjuntos de distribuições são visualizados: HCs alifáticos (DBE = 0 com NCs de C₁₅-C₆₀) e HCs cíclicos e policíclicos (DBE ≥ 2 e DBE ≤ 7 contendo NCs de C₂₀-C₅₈). Os dados de HTGC confirmaram a existência de *n*-parafinas contendo NCs nas faixas de C₂₀-C₃₉ e C₂₀-C₄₆ para os padrões W3 e W4, respectivamente (**Figura 11(c-d)**). A baixa intensidade e picos não resolvidos devido a compostos não identificados foram observados em cromatogramas HTGC obtidos para os padrões W1-W4, bem como um deslocamento da linha de base (**Figura 11(a-d)**). Tal comportamento de linha de base é indicativo da existência de HCs policíclicos, que foram confirmados pelos resultados obtidos pela técnica APCI(+).

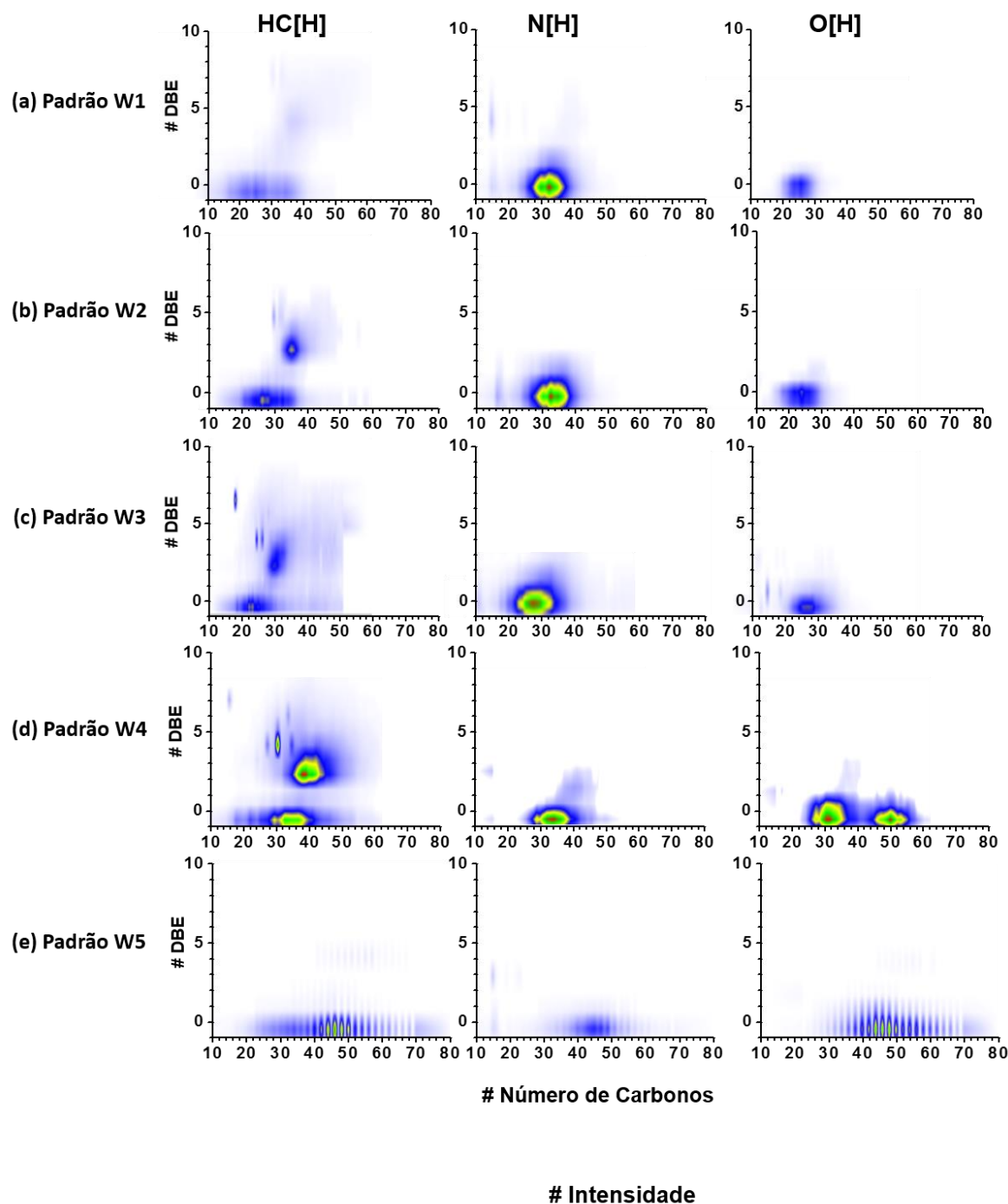


Figura 11. Gráficos de DBE *versus* NC plots para as classes HC[H], N[H] e O[H] dos cinco padrões de parafinas (W1-W5).

Para confirmar a estrutura e conectividade de HCs saturados e cíclicos nos padrões de parafina, e também para descartar a existência de PAHs para o conjunto de moléculas da classe HC[H] com $\text{DBE} \geq 4$, experimentos de dissociação induzida por colisão (CID, do inglês *collision-induced dissociation*) foram realizados para íons de HCs com diferentes DBEs (de 0 a 8) no padrão W4. A **Figura 12(a-f)** mostra os

resultados APCI(+) MS/MS para os íons de m/z 701.7896 ($[C_{50}H_{102}-H]^+$, erro = 0,28 ppm e DBE = 0, **Figura 12(a)**), m/z 645.72343 ($[C_{46}H_{94}-H]^+$, erro = 5,81 ppm e DBE = 0, **Figura 12(b)**), m/z 561,5378 ($[C_{41}H_{70}-H]^+$, erro = 2,85 ppm e DBE = 2, **Figura 12(c)**), m/z 673,6625 ($[C_{49}H_{86}-H]^+$, erro = 3,12 ppm e DBE = 3, **Fig. 2.5(d)**), m/z 589,5706 ($[C_{43}H_{74}-H]^+$, erro = 0,01 ppm e DBE = 8, **Figura 12(e)**) e m/z 603,5803 ($[C_{44}H_{76}-H]^+$, erro = 3,63 ppm e DBE = 8, **Figura 12(f)**). Todos os íons apresentaram perfis de fragmentação similares com perdas subsequentes de 28 Da, referentes ao grupo eteno ($CH_2 = CH_2$). Esse resultado é semelhante ao obtido por Wu *et al.*⁹⁰ que analisaram o óleo saturado gasoso a vácuo pelo DESI-Orbitrap. Geralmente, esse comportamento fornece evidências de que os PAHs não são uma parcela significativa dos padrões de parafinas.^{6,60}

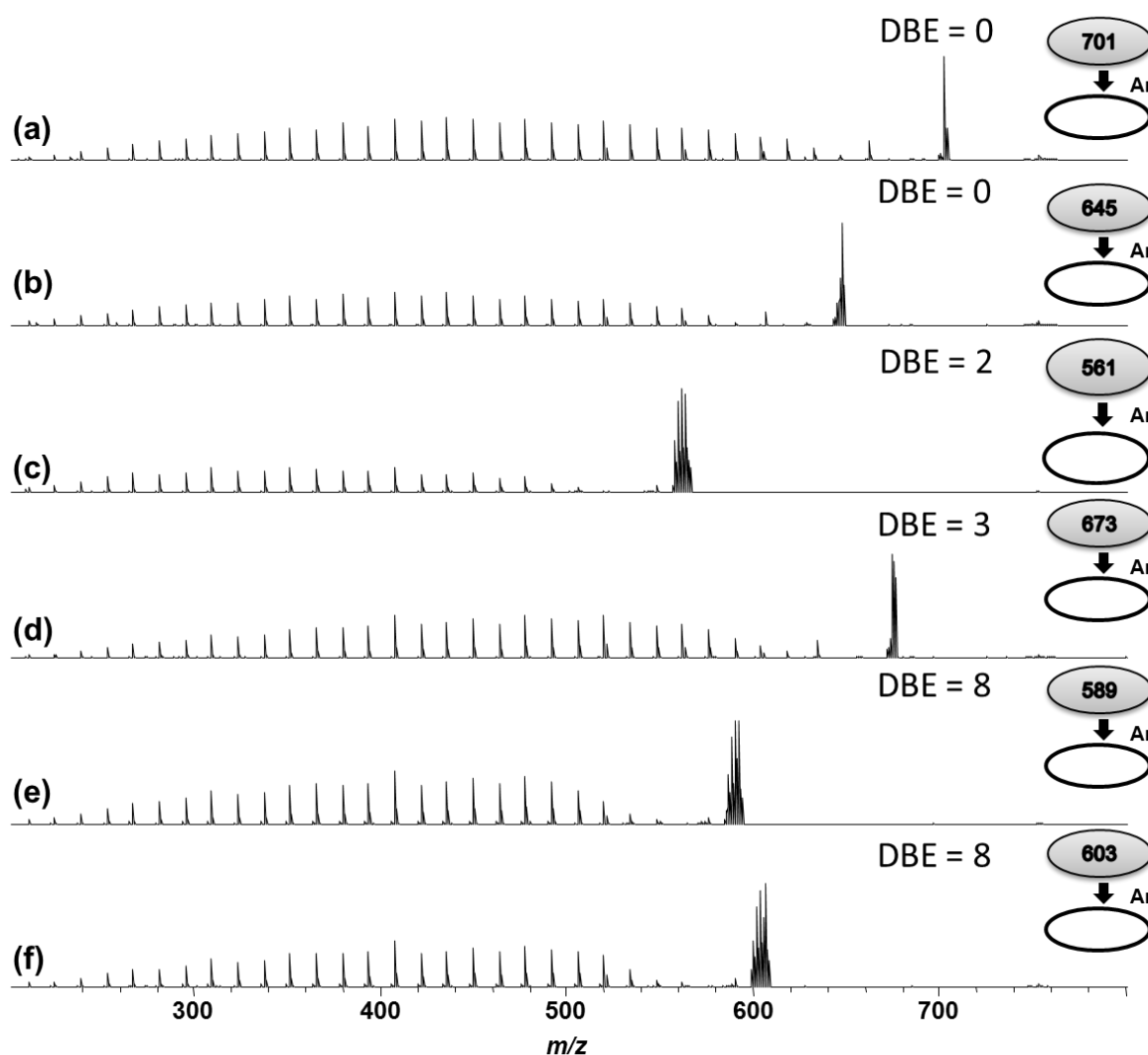


Figura 12. APCI(+) MS/MS para íons de **(a)** m/z 701 (DBE = 0), **(b)** m/z 645 (DBE = 0), **(c)** m/z 561 (DBE = 2), **(d)** m/z 673 (DBE = 3), **(e)** m/z 589 (DBE = 8) e **(f)** m/z 603 (DBE = 8), correspondentes ao padrão W4.

A partir dos espectros APCI(+) MS/MS, os gráficos DBE *versus* NC foram construídos para íons de m/z 701 e 645, m/z 561, 673, 589 e 603 (padrão W4, **Figura 13(a-f)**), correspondentes a classe HC[H]. Para os íons de DBE = 0 (m/z 701 e 645), os fragmentos produzidos mostraram uma distribuição contínua de NCs variando de C₁₈-C₄₃ com DBE = 0 para moléculas de *n*-parafina (**Figura 13(a-b)**). No entanto, para parafinas cíclicas (DBE = 8, **Figura 13(e-f)**), grupos abundantes e minoritários de fragmentos foram observados em DBE = 2 e 5-8 (fragmentos de HCs cíclicos), bem como uma distribuição não contínua de fragmentos em DBE = 0 contendo NCs entre C₁₆-C₄₀. Assim, é possível notar que os perfis de fragmentação dos HCs saturados e cíclicos são semelhantes entre si, mas completamente diferentes das moléculas de PAH.⁹⁰

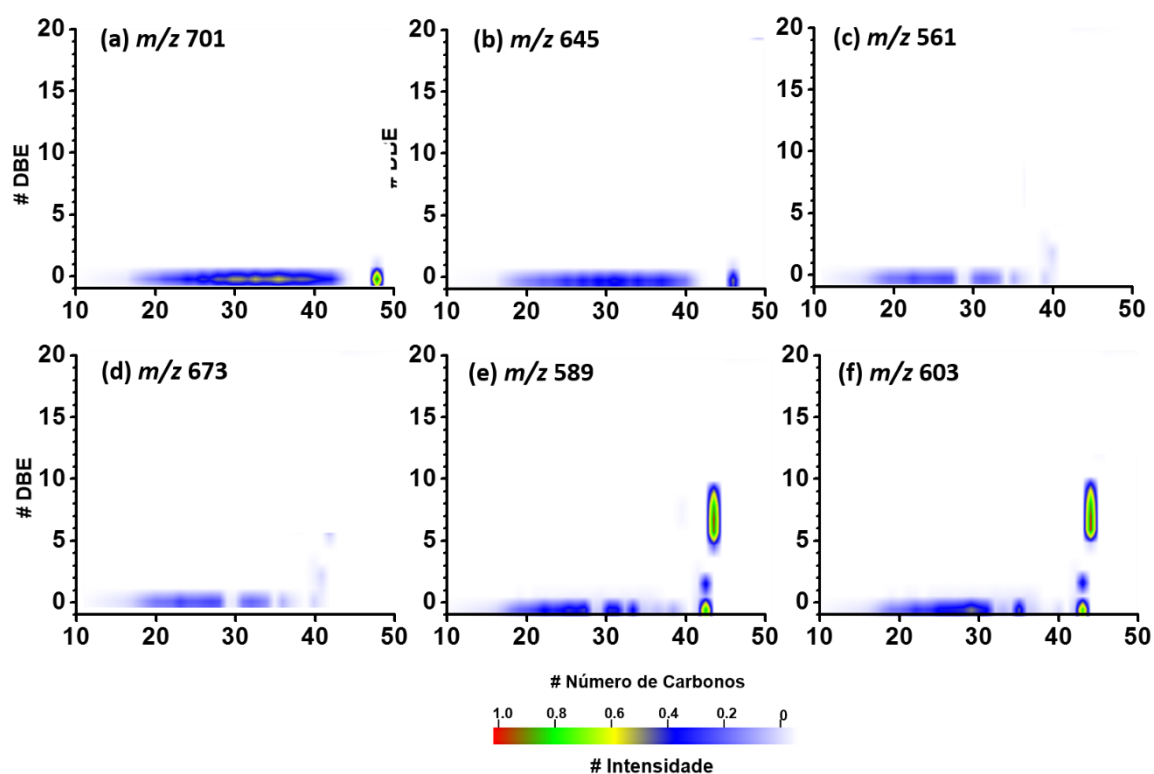


Figura 13. Gráficos de DBE *versus* NC para a classe HC[H] a partir de dados de APCI(+) MS/MS para os íons de m/z 701 (**5a**), 645 (**5b**), 561 (**5c**), 673 (**5d**), 589 (**5e**) e 603 (**5f**).

Com o objetivo de avaliar quantitativamente a possível presença de PAHs nos padrões de parafina e compreender melhor suas características estruturais, foram adquiridos os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , conforme mostrado na **Figura 14 e 15**. Devido à maior variação do desvio ambiente químico, os espectros de RMN de ^{13}C geralmente permitem um estudo estrutural mais detalhado das parafinas, apesar da sensibilidade inferior da técnica de RMN de ^{13}C em comparação com a RMN de ^1H .^{6,60,114,115}

A **Figura 14** mostra os espectros de RMN de ^1H de amostras padrões de parafinas, onde, essencialmente, os desvios químicos foram atribuídos a núcleos ^1H em grupos metileno (CH_2), rotulados como H_β (1.0–1.8 ppm), ou em grupos metila (CH_3), rotulado como H_α (0,4-1,0 ppm). É evidente que, em todas as amostras, o sinal H_β (com intensidade relativa de ~ 90 %) era muito mais intenso que o sinal H_α (intensidade relativa de ~ 10 %) (**Tabela 6**). Este comportamento é típico de *n*- e iso-parafinas com cadeias longas,^{60,114} uma vez que grupos metil (H_α) estão presentes no final da cadeia de parafina ou nos pontos de ramificação, enquanto grupos metileno (H_β) compõem a estrutura interna das cadeias em *n*-parafinas e parafinas cíclicas. Alcazar-Vara *et al.* usaram RMN de ^1H e ^{13}C para descrever os mecanismos envolvidos na interação asfalteno-parafina e seu efeito na precipitação de parafina, e foi possível determinar o índice de substituição de alquila em núcleos aromáticos, bem como o comprimento médio das cadeias de alquila.¹¹⁶

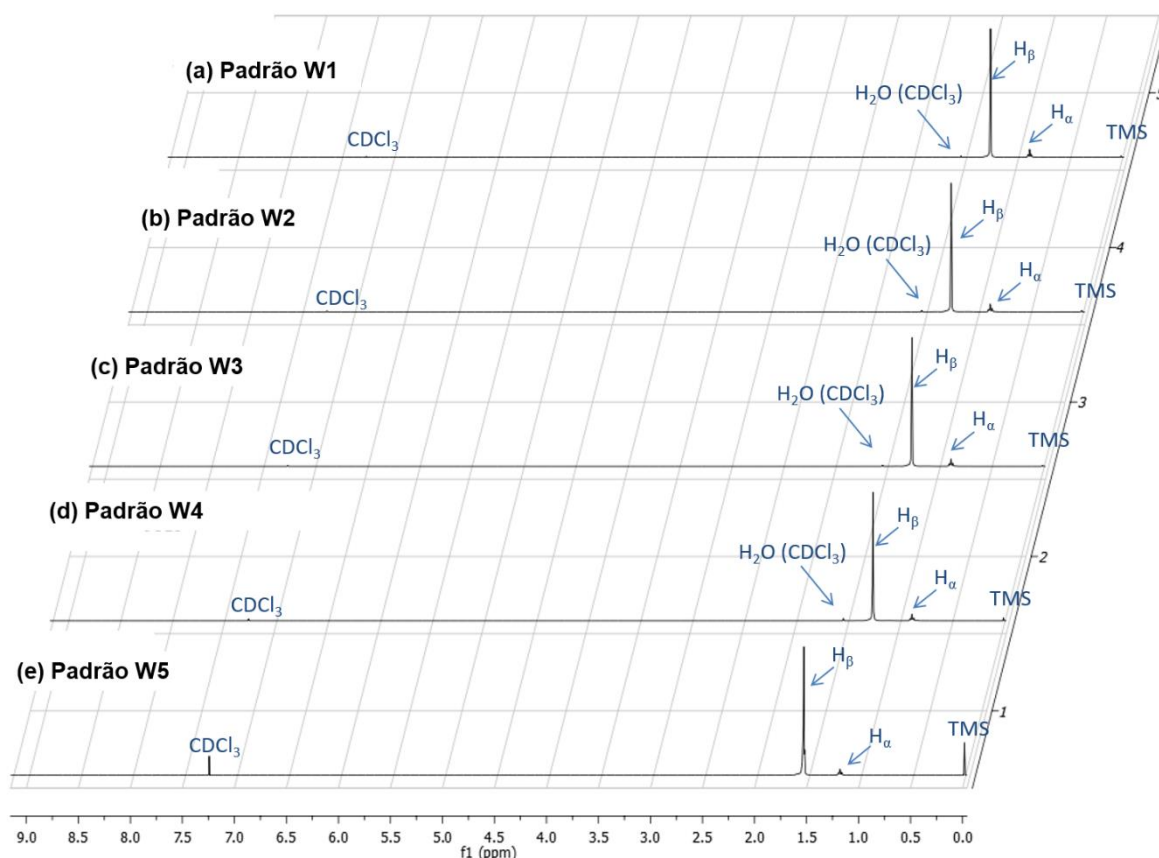


Figura 14. Espectros de RMN de ^1H registrados para os cinco padrões de parafinas (W1-W5).

Analizando também o teor de H_{ar} , que foi obtido calculando-se a intensidade espectral relativa na região dos espectros de RMN de ^1H que corresponderam aos hidrogênios aromáticos ($\delta = 6,5\text{--}9,5$ ppm), foi possível desconsiderar a presença de PAHs nas amostras de parafinas padrão. Note-se que os teores de H_{ar} foram inferiores a 0,0% em mol, enquanto que os teores de H_{alk} foram $100,0 \pm 0,0\%$ em quase todos os casos. Também foi observada uma boa concordância entre os dados APCI(+) MS e RMN de ^1H , estando os teores de H_{β} diretamente associados aos valores médios de M_w , que aumentaram na seguinte ordem: padrão W1 ($M_w = 431$ Da) < padrão W2 ($M_w = 444$ Da) < padrão W4 ($M_w = 551$ Da) < padrão W3 ($M_w = 571$ Da) < padrão W5 ($M_w = 662$ Da). Fica claro, a partir dos dados apresentados na **Tabela 6**, que o conteúdo de H das diferentes amostras cresceu exatamente na mesma ordem. No entanto, ao analisar o desvio padrão das amostras, os padrões W2, W3 e W4 apresentaram valores próximos de H_{β} . De fato, o razão de $\text{H}_{\beta}/\text{H}_{\alpha}$ nos espectros de RMN de ^1H também demonstrou ser um bom indicador do

comprimento médio da cadeia das *n*-parafinas.^{60,114,115}

Tabela 6. Classificação dos tipos de hidrogênio presentes nos padrões de parafina de acordo com os dados de RMN de ¹H. O intervalo de confiança associado aos dados numéricos é mostrado entre parênteses. As análises foram realizadas em triplicatas.

Parâmetro Molecular	Quantidade Relativa (mol %)				
	Padrão W1	Padrão W2	Padrão W3	Padrão W4	Padrão W5
H _{alk} ^a	100,0 (0,0)	100,0 (0,0)	100,0 (0,0)	100,0 (0,0)	100,0 (0,1)
H _{ar} ^b	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,1)
H _α ^c	11,4 (2,9)	10,8 (2,9)	9,9 (0,8)	10,2 (1,2)	5,2 (11,1)
H _β ^d	88,6 (2,9)	89,2 (2,8)	90,1 (0,8)	89,8 (1,2)	94,8 (11,0)

(a) Hidrogênios Alifáticos Totais; (b) Hidrogênios Aromáticos Totais; (c) Átomos de H Metila; e (d) Átomos de H Metileno.

A **Figura 15** mostra os espectros de RMN de ¹³C obtidos para os padrões de parafina. Semelhante ao que foi relatado por Cookson e Smith,⁶⁰ e assumindo uma molécula de parafina modelo como uma cadeia linear, cinco deslocamentos químicos ($\delta = 14,3, 23,0, 32,2, 29,7$ e $30,0$ ppm) foram atribuídos a cadeias do tipo $(\alpha\text{CH}_3)_2(\beta\text{CH}_2)_2(\gamma\text{CH}_2)_2(\delta\text{CH}_2)_2(\epsilon\text{CH}_2)$, com os valores δ mencionados correspondentes aos grupos αCH_3 , βCH_2 , γCH_2 , δCH_2 , e ϵCH_2 , respectivamente, cujas intensidades são mostradas na **Tabela 7**. Também, os grupos (βCH_2) , (γCH_2) e (δCH_2) podem indicar a presença de estruturas cicloparafínicas.^{60,115,117} Semelhante aos resultados de RMN de ¹H discutidos anteriormente, a intensidade relativa devida aos grupos ϵCH_2 ($\delta = 30,0$ ppm) está diretamente relacionada ao comprimento médio da cadeia^{60,115} e, portanto, aos valores de M_w , que aumentaram na seguinte ordem: padrão W1 < padrão W2 < padrão W4 < padrão W3 < padrão W5. Este comportamento é semelhante ao observado para o H_β. Por outro lado, a abundância de estruturas cicloparafínicas (visualizadas a partir dos diagramas DBE *versus* NC, **Figura 11**) foi correlacionada com a diminuição dos conteúdos de αCH_3 , γCH_2 and δCH_2 . Portanto, o grau de ciclização diminuiu na seguinte ordem: padrão W1 < padrão W2 < padrão W3 \approx padrão W4 < padrão W5 (**Tabela 7**). Como observado no conteúdo de H_β, o padrão W3 e W4 apresentaram valores próximos de quantidade relativa (% mol), enquanto o padrão W5 apresentou um valor aproximadamente 10

% maior.

Tabela 7. Classificação dos tipos de carbono presentes nos padrões de parafina de acordo com dados de RMN de ^{13}C . O intervalo de confiança associado aos dados numéricos é mostrado entre parênteses. As análises foram realizadas em triplicatas.

Parâmetro	Quantidade Relativa (mol %)				
Molecular	Padrão W1	Padrão W2	Padrão W3	Padrão W4	Padrão W5
αCH_3	7,4 (1,0)	6,6 (2,5)	6,2 (2,5)	5,8 (1,8)	4,1 (0,9)
βCH_2	7,8 (0,6)	6,9 (2,2)	6,6 (2,6)	6,2 (2,1)	3,1 (1,1)
γCH_2	7,7 (0,3)	6,8 (1,6)	6,4 (1,6)	5,8 (0,7)	2,8 (0,8)
δCH_2	7,9 (1,2)	7,0 (0,5)	6,6 (0,1)	6,3 (0,7)	2,4 (4,3)
εCH_2	69,2 (0,7)	72,7 (6,8)	74,2 (6,8)	75,9 (5,2)	87,3 (6,1)

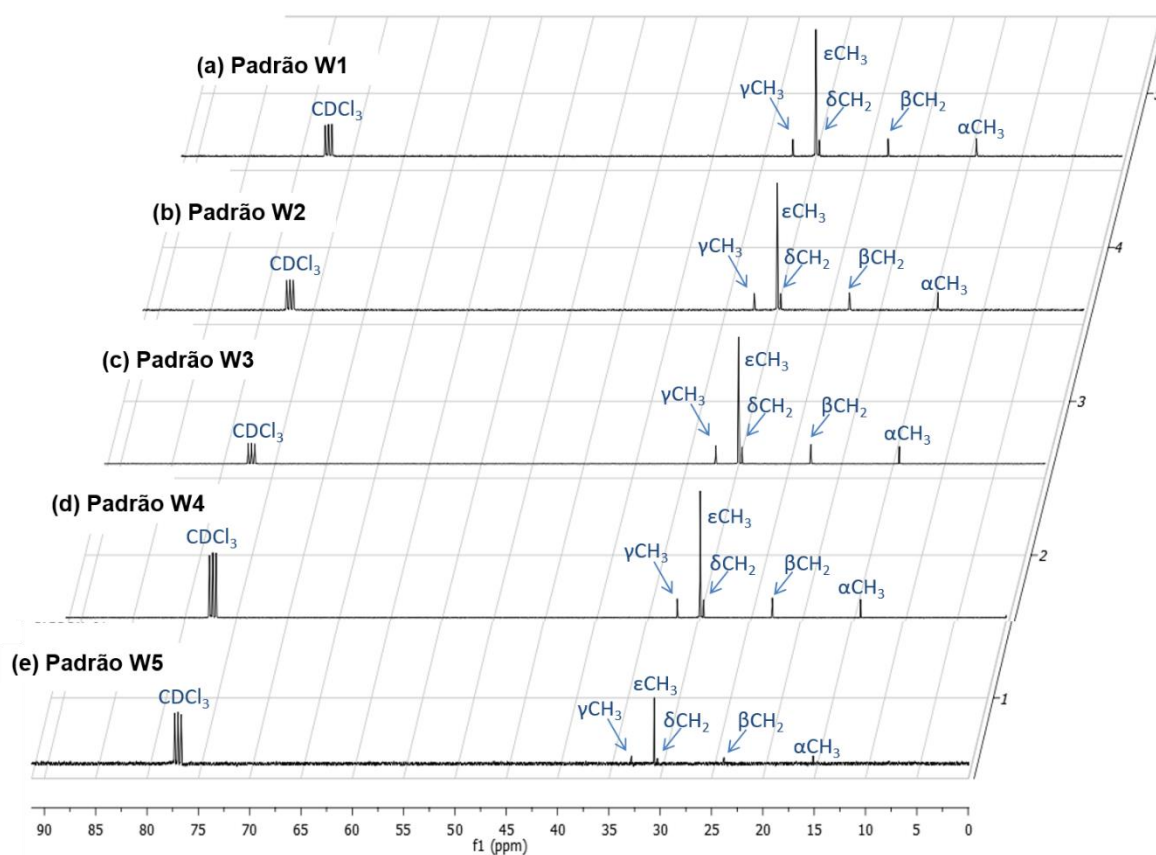


Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C registrado para os cinco padrões de parafinas (W1-W5).

Por GC×GC/q-MS foi possível elucidar a composição molecular dos HCs, classificando-os como lineares, ramificados, cíclicos e PAHs. Três amostras de padrão de parafina foram investigadas (padrões W1-W3), e os resultados de cromatogramas bidimensionais são mostrados na **Figura 16(a-c)**. Um perfil químico similar contendo NCs de HCs lineares variando de C₁₉-C₃₆ foi identificado para todas as amostras. Outros grupos HC também foram detectados, tais como alquil-ciclopentano (A), alquil-ciclohexeno (B), alquil-metil-ciclohexeno (C) e HCs ramificados (D), que estavam presentes principalmente nos padrões W2 e W3 (**Figura 16(b-c)**).

Apesar da semelhança na composição química entre os três padrões (W1-W3), o padrão de parafina W1 apresentou maior abundância de HCs lineares e ramificados, enquanto as outras duas amostras apresentaram maior abundância de parafinas cíclicas, com DBEs de 1 (alquil-ciclopentano) e 2 (alquil-ciclo-hexeno e alquil-metil-ciclo-hexeno). Deursen *et al.* também empregaram um sistema bidimensional acoplado ao TOF-MS para análise de amostras de óleo cru, onde foi possível distinguir entre compostos de HCs saturados e cíclicos.¹¹⁸ Os resultados GC×GC/q-MS concordaram parcialmente com os gráficos DBE *versus* CN, como mostrado para os dados APCI(+)-FT-ICR MS da classe HC[H] (**Figura 11**). As parafinas cíclicas foram preferencialmente detectadas, embora contivessem uma maior amplitude dos valores de DBE (DBE de 1 a 7) com a distribuição máxima centrada em DBE = 3 e NC de C₃₀ (para o padrão W2) e C₃₆ (para o padrão W3, ver **Figura 12(b-c)**). Essa diferença se deve ao fato de que APCI(+) ioniza uma distribuição mais ampla de HCs quando comparada com a técnica GC×GC/q-MS. Finalmente, a presença de PAHs também não foi detectada em nenhuma das três amostras nos dados GC×GC/q-MS, sendo similar aos resultados de RMN e APCI(+)-FT-ICR MS.^{119,120}

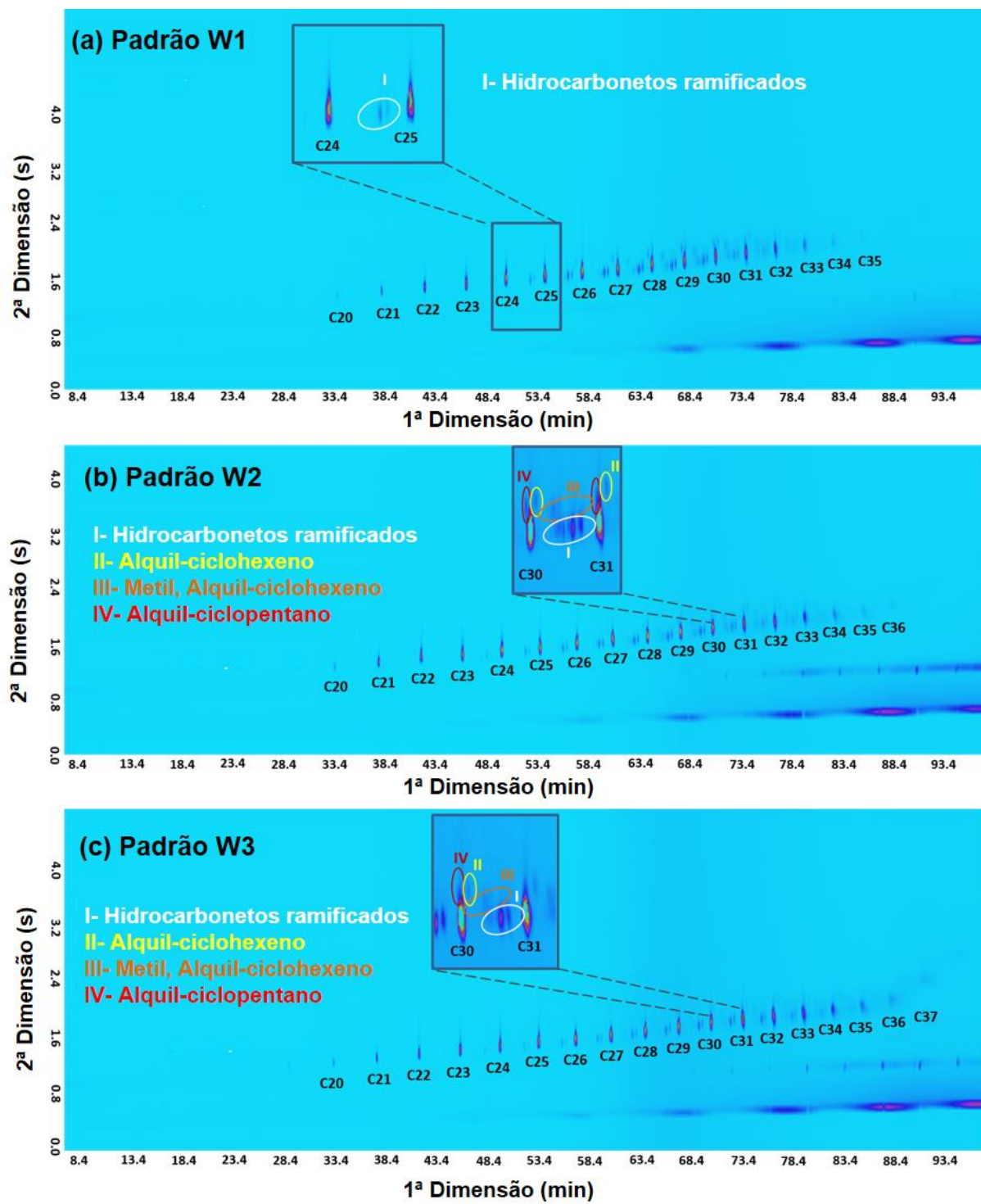


Figura 16. Cromatogramas GCxGC/q-MS de três padrões de parafinas (Padrões W1–W3).

4.1.2. Padrões de PAH e misturas de PAH/parafina

A capacidade da fonte APCI(+) para ionizar os padrões de PAH também foi avaliada. Seis padrões comerciais foram investigados, e seus espectros de massa APCI(+)FT-ICR são exibidos na **Figura 17(a-f)**. Em geral, os PAHs foram ionizados via transferência de prótons ($[M+H]^+$), e os valores de massa teórica, massa experimental, erro de massa (ppm), fórmula molecular e DBE são mostrados na **Tabela 8**. APCI(+) provocou a ionização de uma única molécula para os padrões A1, A3, A4 e A5, correspondendo às espécies $[C_{30}H_{22}N_2O_4+H]^+$, $[C_{18}H_{12}+H]^+$, $[C_{24}H_{12}+H]^+$ e $[C_{34}H_{30}N_2O_4+H]^+$, respectivamente. Para o padrão A1, os sinais com $m/z < 300$ corresponderam a produtos de fragmentação (**Figura 17(a)**). Em todos os casos, foi relatada uma precisão de massa menor que 3 ppm e valores de DBE entre 9 e 21. Para os padrões A2 e A6, uma mistura de moléculas de PAHs foi detectada. Entre os íons estão $[C_{16}H_{16}+H]^+$, $[C_{20}H_{12}+H]^+$, $[C_{21}H_{16}+H]^+$ e $[C_{24}H_{14}+H]^+$ (**Figura 17(b)**) e $[C_{18}H_{12}+H]^+$, $[C_{20}H_{12}+H]^+$ e íons $[C_{24}H_{20}+H]^+$ (**Figura 17(f)** e **Tabela 8**), respectivamente.

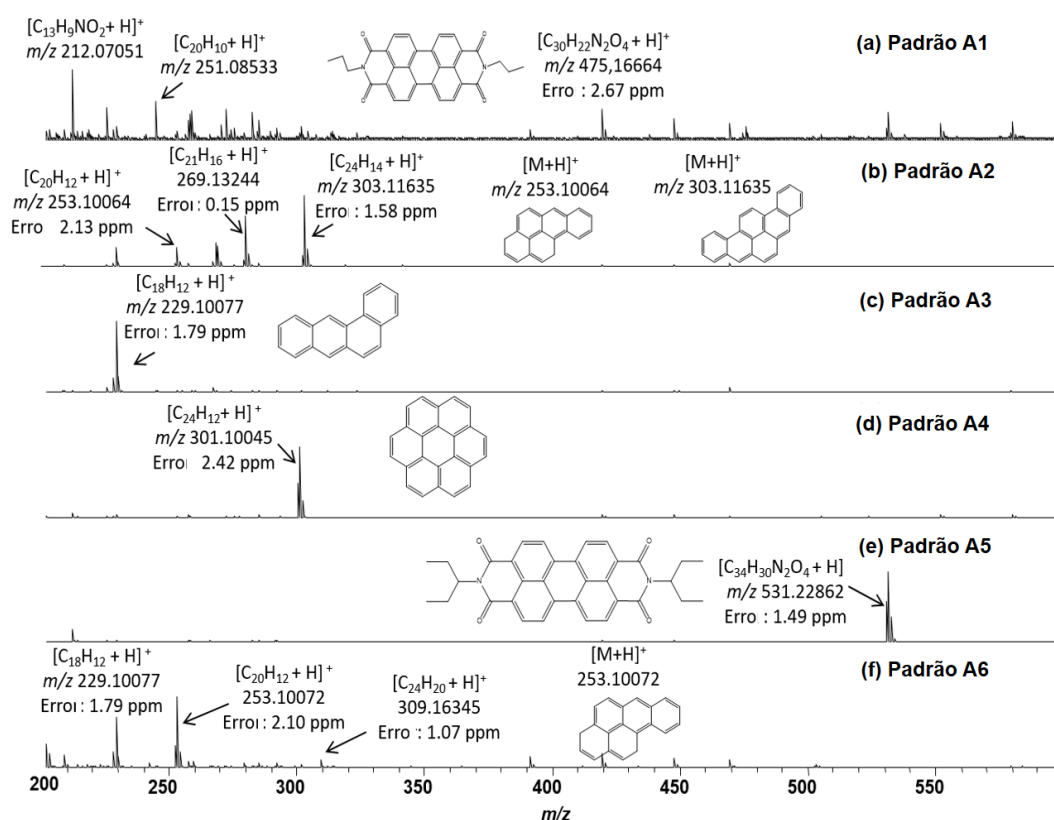


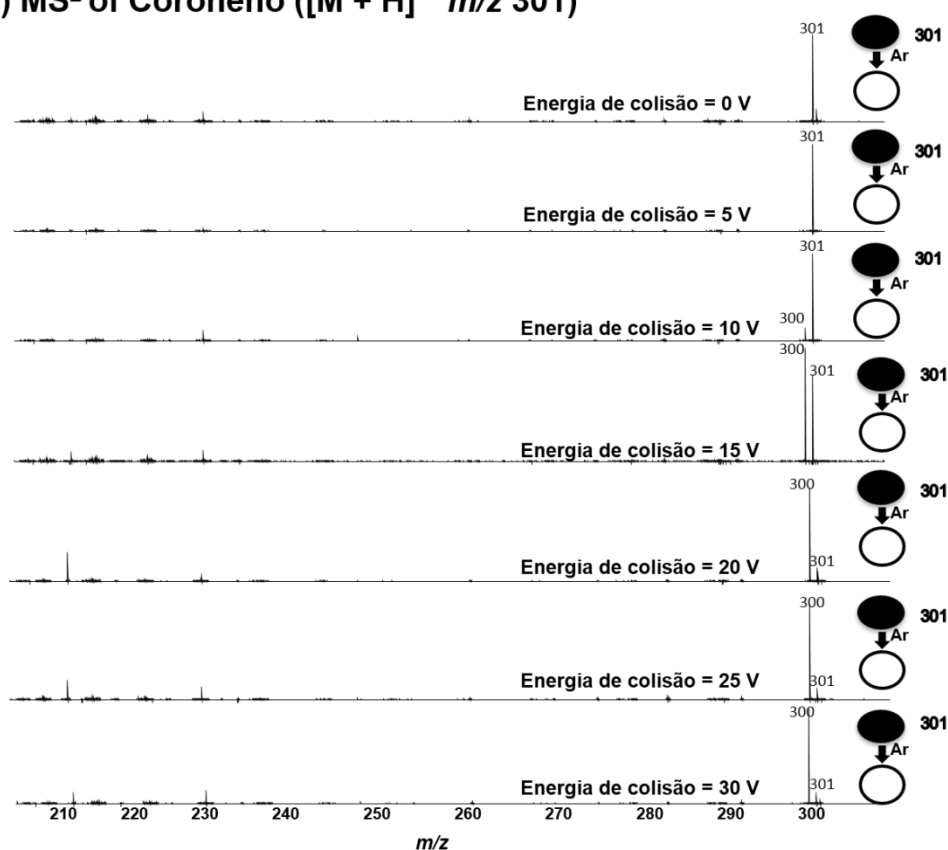
Figura 17. Espectros de massas obtidos por APCI(+)FT-ICR para padrões PAHs (A1-A6).

Tabela 8. Valores de massa teórica, massa experimental, erro de massa (ppm), fórmula molecular e DBE para os padrões de PAH analisados por APCI(+)FT-ICR MS.

Padrões PAH	<i>m/z</i> medido	<i>m/z</i> Teórico	Erro (ppm)	Molecular fórmula	DBE
A1	475,16664	475,16523	2,67	[C ₃₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ + H] ⁺	21
	253,10064	253,10118	2,13	[C ₂₀ H ₁₂ + H] ⁺	15
A2	269,13244	269,13248	0,15	[C ₂₁ H ₁₆ + H] ⁺	14
	303,11635	303,11683	1,58	[C ₂₄ H ₁₄ + H] ⁺	18
A3	229,10077	229,10118	1,79	[C ₁₈ H ₁₂ + H] ⁺	13
A4	301,10045	301,10118	2,42	[C ₂₄ H ₁₂ + H] ⁺	19
A5	531,22862	531,22783	1,49	[C ₃₄ H ₃₀ N ₂ O ₄ + H] ⁺	21
	229,10077	229,10118	1,79	[C ₁₈ H ₁₂ + H] ⁺	13
A6	253,10072	253,10118	2,10	[C ₂₀ H ₁₂ + H] ⁺	15
	309,16345	309,16378	1,07	[C ₂₄ H ₂₀ + H] ⁺	15

A fim de fornecer uma comparação dos padrões de fragmentação de PAHs com parafinas acíclicas e cíclicas, foram realizados experimentos CID para duas moléculas de PAH: coroneno (padrão A4, *m/z* 301.10045, [C₂₄H₁₂+H]⁺) e benz[a]antraceno (padrão A3, *m/z* 229,10077, [C₁₈H₁₂+H]⁺). Os espectros APCI(+) MS/MS são mostrados na **Figura 18(a-b)**, onde, em ambos os casos, ocorre principalmente a eliminação de um radical hidrogênio, 1 Da ([•]H). Este perfil de fragmentação permaneceu constante independente da energia de colisão aplicada (variando de 0 a 30 eV). O aumento da energia de colisão causou não apenas a redução da contagem total de íons, bem como a redução da intensidade dos íons pais, *m/z* 301 e 229.

(a) MS² of Coroneno ([M + H]⁺ m/z 301)



(b) MS² do Benz[a]antraceno ([M + H]⁺ m/z 229)

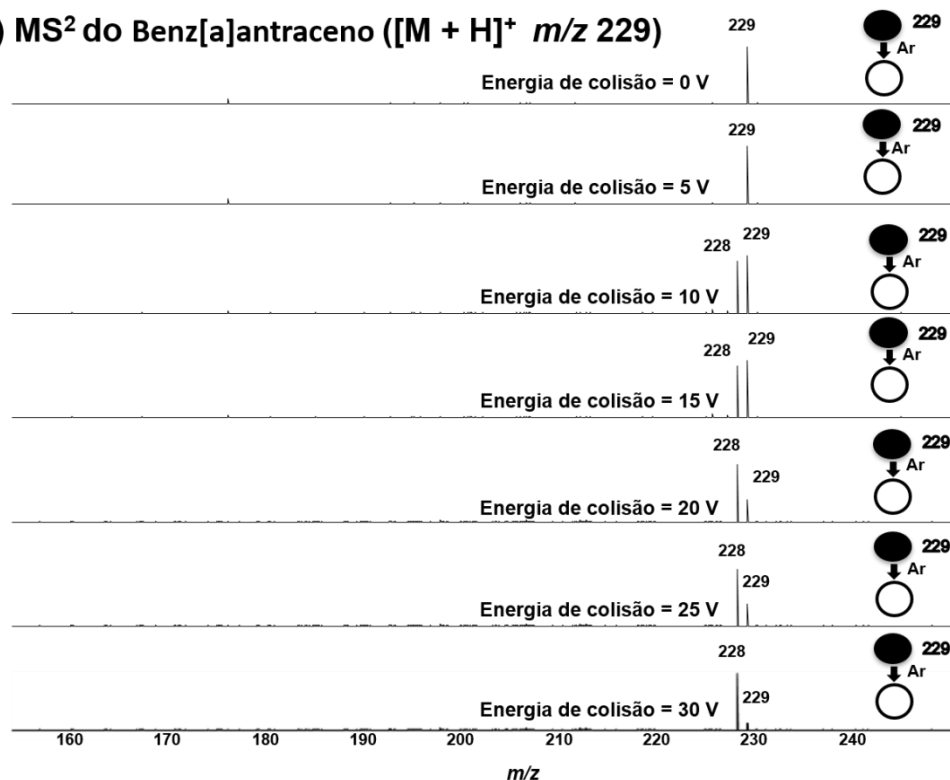


Figura 18. APCI(+)-MS/MS dos padrões PAHs: (a) coroneno; (b) benz[a]antraceno, com a energia de colisão variando de 0 a 30 eV.

A eficiência de ionização de APCI(+) usando isooctano como reagente ionizante foi testada para misturas entre um padrão de PAH e *n*-parafinas. Para verificar este comportamento, o padrão de parafina W4 foi dopado com coroneno (cátion $[M+H]^+$ m/z 301) em concentrações de 2,5 a 25 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. A **Figura 19** mostra os espectros de massas APCI(+) FT-ICR obtidos para as misturas de coroneno/parafina, onde é claramente evidente que os perfis Gaussianos relacionados com parafina foram progressivamente suprimidos com o aumento na concentração de coroneno (m/z 301). Uma supressão máxima foi observada em 25 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ de coroneno (**Figura 19(a)**). Este comportamento também pode ser observado a partir dos histogramas de distribuição do DBE *versus* intensidade (**Figura 19(b)**), onde em baixas concentrações de coroneno ($<15 \mu\text{g.mL}^{-1}$), houve uma predominância de compostos HC de DBE = 0-8, compreendendo *n*-parafinas/iso-parafinas (DBE = 0) e parafinas cíclicas (cicloalcanos, DBE ≥ 1). Quando o coroneno foi adicionado nas concentrações de 15 e 25 mg.mL^{-1} , a supressão de parafinas cíclicas, compostos com $0 < \text{DBE} < 9$, foi observada pela primeira vez, seguida pela supressão de *n*-parafinas (DBE = 0), correspondendo as espécies dominantes. Consequentemente, a molécula do coroneno foi preferencialmente ionizada, dando origem ao sinal com DBE = 19.

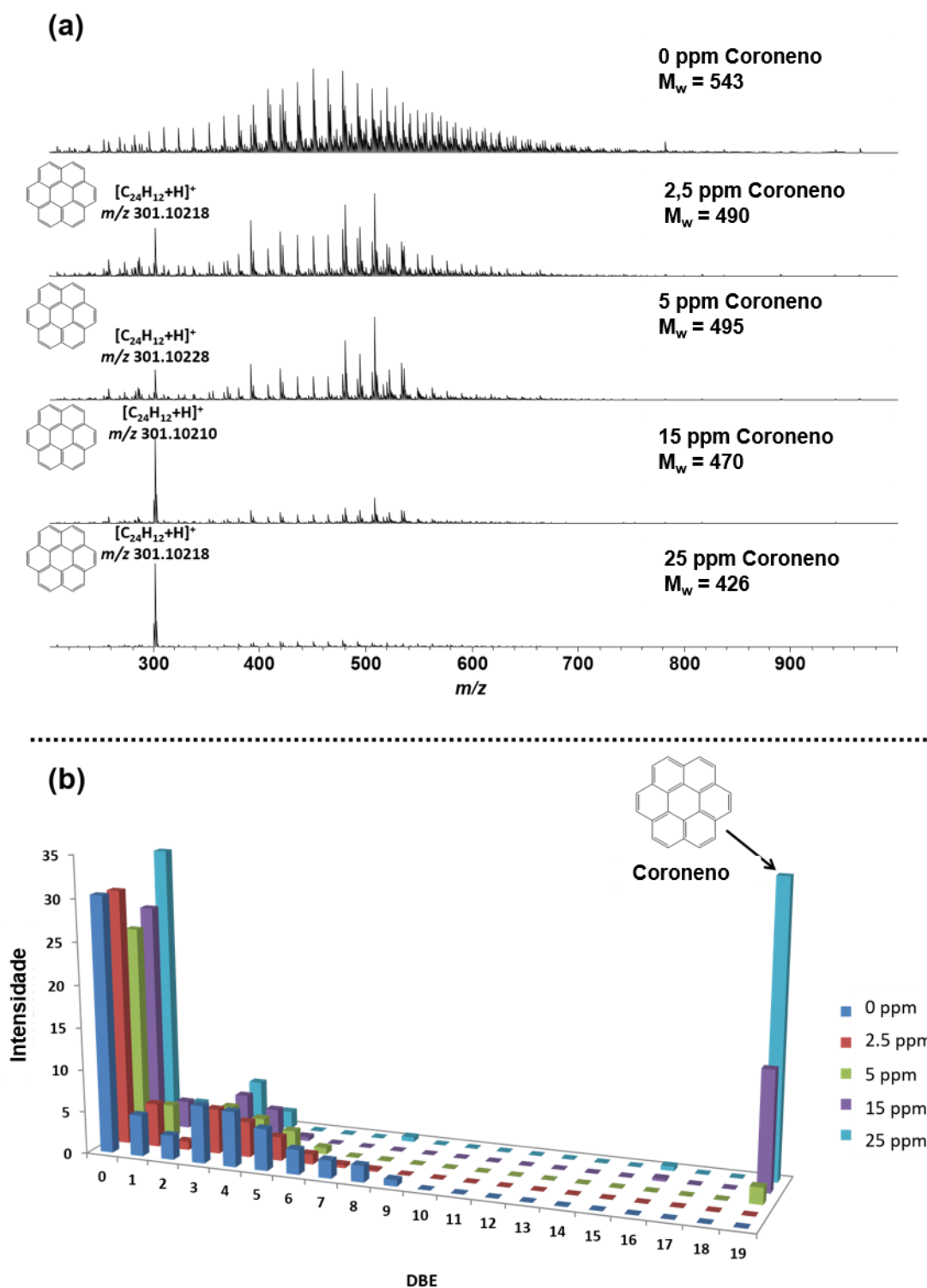


Figura 19. (a) Espectros de massas obtidos por APCI(+)-FT-ICR de blendas de coroneno/parafinas. **(b)** Distribuição de DBE pela classe HC[H].

4.1.3. Análise de frações saturados

Análises de APCI(+)FT-ICR MS também foram aplicadas para duas frações de saturados (denominadas frações S_A e S_B, **Figura 20(a-b)**), e os resultados foram comparados aos dados GC×GC/q-MS (**Figura 21**). As frações saturadas S_A e S_B, obtidas pelo método SAP, apresentaram perfis gaussianos de m/z 200–1100 com M_w = 615 e 631 Da, respectivamente (**Figura 20(a-b)**). Frações de saturados apresentaram perfis químicos complexos quando comparados com os dados mostrados na **Figura 8**. Note uma maior predominância de moléculas de HC cíclicas e possivelmente vestígios de PAHs contendo NCs de C₁₅-C₇₈ e DBE de 1 a 13 (**Figura 20(c-d)**).

Esse perfil químico complexo também se refletiu nos dados CG bidimensionais, onde os compostos detectados correspondem aos HC lineares; HCs ramificados; HCs mono-, bi-, tri-, tetra- e penta-cíclicos; e PAHs (**Figura 21(a-b)** e **Figura 22**). Uma maior concentração de parafina cíclica foi observada claramente na fração S_B, bem como a presença de PAHs (em baixa abundância, **Figura 21b**). Como consequência, a ionização de *n*-parafinas por APCI(+) MS foi afetada (**Figura 20(b)**). Conforme relatado anteriormente, os PAHs suprimiram a ionização de parafinas. Por outro lado, para fração S_A (**Figura 20(a)**), as *n*-parafinas (NCs de C₁₅-C₆₅) foram facilmente ionizadas.

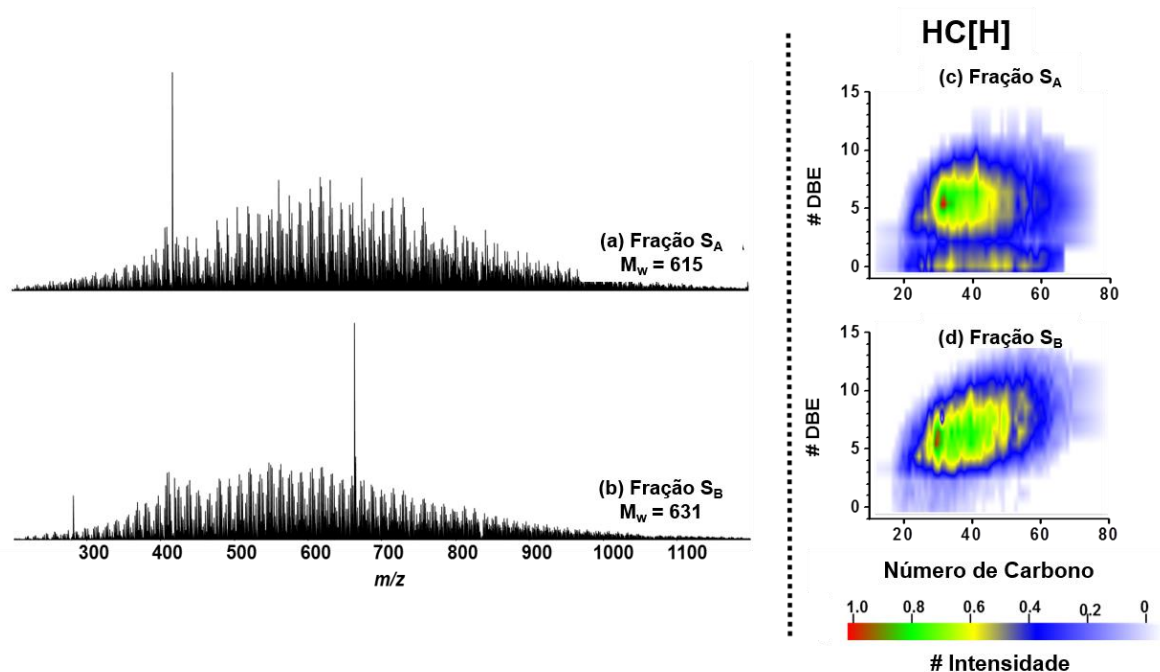
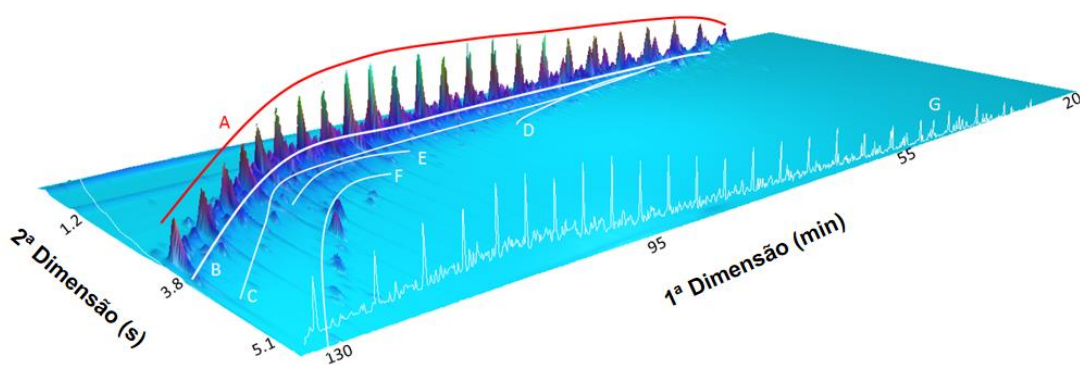


Figura 20. (a-b) Espectros de massa obtidos por APCI(+) FT-ICR de duas frações saturados (S_A e S_B) de óleos crus brasileiros e **(c-d)** seus respectivos diagramas DBE *versus* NC.

(a) Fração S_A

A- *n*-parafinas/Iso-parafinas; B- Monocíclico; C- Bicíclico; D- Tricíclico; E- Tetracíclico; F- Pentacíclico; G- Cromatograma monodimensional

(b) Fração S_B

A- *n*-parafinas/Iso-parafinas; B- Monocíclico; C- Bicíclico; D- Tricíclico; E- Pentacíclico; F- Tetracíclico; G- Aromáticos

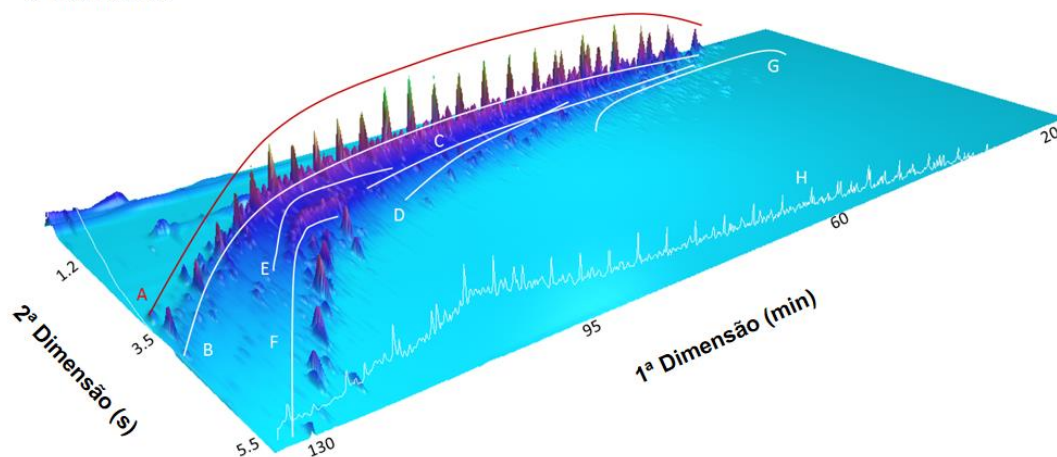


Figura 21. GCxGC/q-MS das duas frações saturados (S_A (a) e S_B (b)). Em ambas as amostras, foi observada a presença de *n*-parafinas/iso-parafinas e parafinas cíclicas com DBE = 1-5 (mono, tetra, pentacíclica e parafina). Os PAHs foram detectados apenas na fração S_B em baixa abundância.

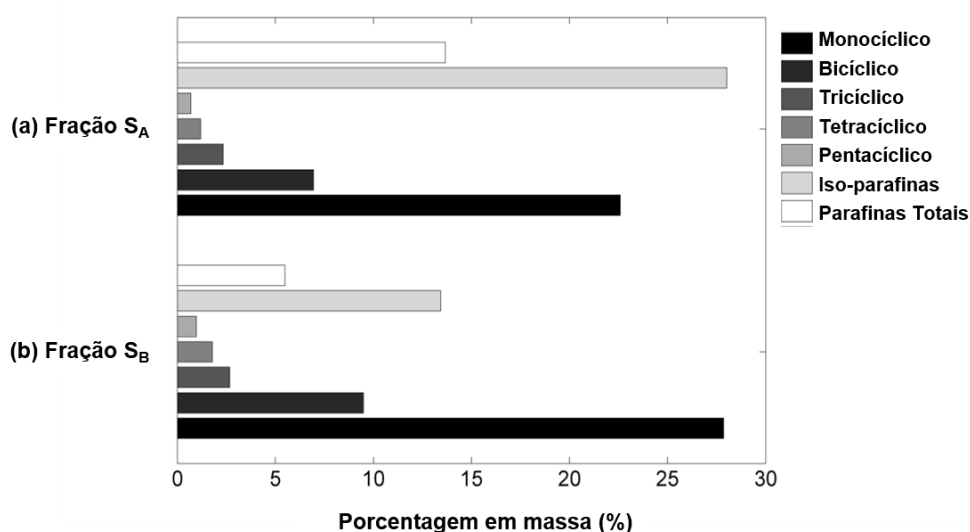


Figura 22. Porcentagem em peso de HC lineares, HCs ramificados, HCs mono-, bi-, tri-, tetra- e penta-cíclicos identificados nas duas frações saturados por GCxGC/qMS.

4.2. Avaliação do efeito do gás nebulizador (N₂, He e ar sintético) na ionização padrões de hidrocarbonetos, hidrocarbonetos poliaromáticos e frações de parafinas por APCI(+)-FT-ICR MS

Nesta parte da tese buscou-se comparar a eficiência de ionização de padrões de parafinas e aromáticos condensados (PAHs), além de frações de saturados obtidas pelo método SAP utilizando três diferentes gases nebulizadores, ar sintético, nitrogênio (N₂) e hélio (He) combinados a um instrumento de APCI(+)-FT-ICR MS.

4.2.1. Padrões de Hidrocarbonetos

As **Figura 23(a-c)** mostram os espectros de massas de APCI(+)-FT-ICR para o hexatriacontano usando três diferentes tipos de gases nebulizadores: ar sintético (**Figura 23a**), N₂ (**Figura 23b**), e He (**Figura 23c**). Nota-se que o hexatriacontano foi detectado apenas por abstração de hidreto ($[M-H]^+$, m/z 505, **Figura 23**) em todos os casos, provando assim que este mecanismo de ionização ocorreu preferencialmente na presença de compostos HC lineares. A região de m/z 520–560 (identificada pelo número 1 na **Figura 23(a-c)**) indica a existência de espécies nitrogenadas e oxigenadas, formadas preferencialmente quando ar sintético e N₂ foram usados como gases nebulizadores na fonte de APCI (**Figura 23(a-b)**).

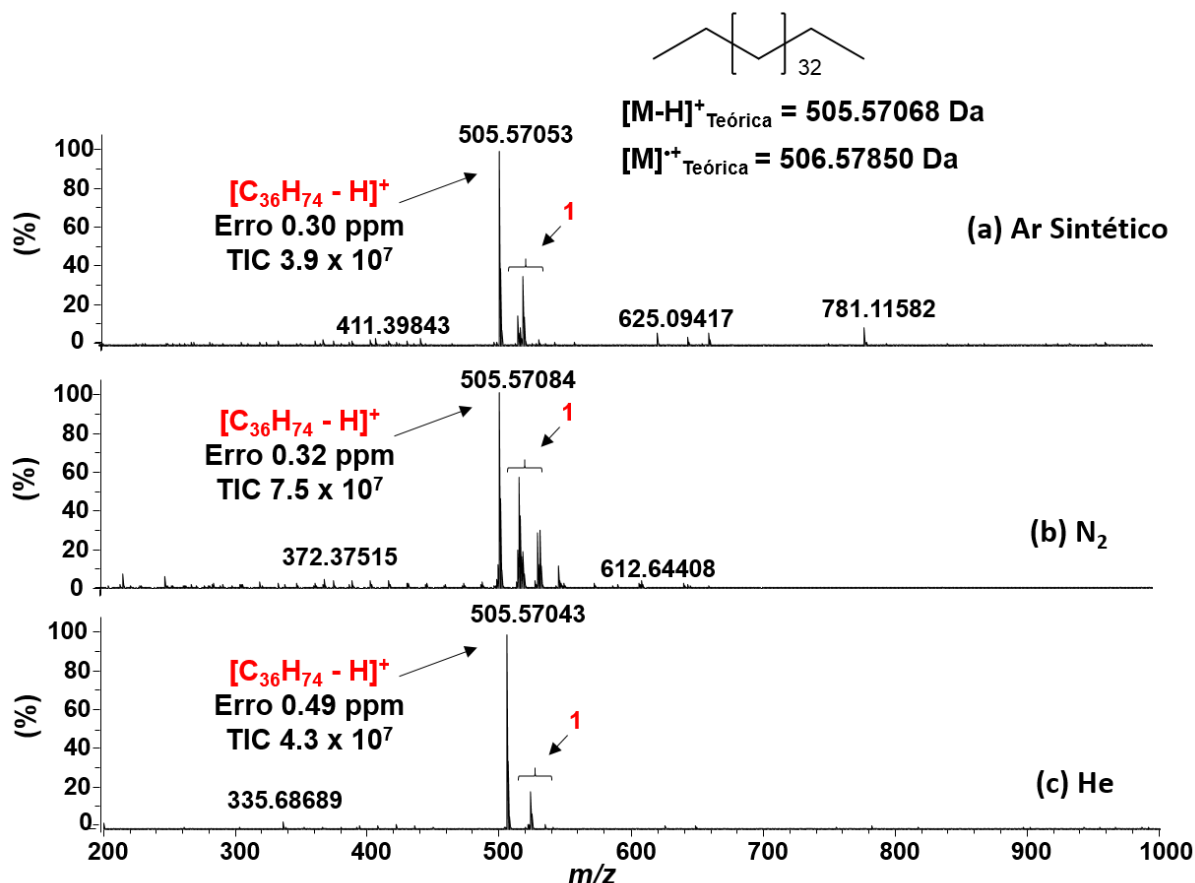


Figura 23. Espectro de massas APCI(+)-FT-ICR do hexatriacontano com três diferentes tipos de gases nebulizadores: **(a)** ar sintético, **(b)** N₂, e **(c)** He. O número 1 (destacado em vermelho) indica a região de m/z 520–560, onde espécies oxigenadas e nitrogenadas foram encontradas. As fórmulas moleculares atribuídas para este padrão estão resumidas na **Tabela 9**.

Ao analisar as espécies iônicas formadas nos padrões de 5- α -colestano e esqualeno, os seguintes mecanismos foram observados: transferência de elétrons ($[M]^{+*}$) e abstração de hidretos ($[M-H]^+$), **Figura 24** para o 5- α -colestano; e transferência de elétrons ($[M]^{+*}$) e abstração de hidretos ($[M-H]^+$) e transferência de prótons ($[M+H]^+$), **Figura 25**. Além disso, espécies de HC nitrogenadas e oxigenadas (com abundância relativa de até 38 %) e produtos de fragmentação também apareceram. Toda a fórmula molecular atribuída, DBE e precisão de massa para os compostos hexatriacontano, 5- α -colestano e esqualeno estão resumidos nas **Tabelas 9, 10, e 11**, respectivamente.

Ao comparar os efeitos do gás nebulizador sobre o 5- α -colestano, o uso de ar sintético formou preferencialmente íons $[M-H]^+$, com m/z 371.36719 e corrente iônica

total (TIC, do inglês *Total Ion Current*) na ordem de 10^8 (**Figura 24a**). Os gases nebulizadores N_2 (**Figura 24b**) e He (**Figura 24c**) mostraram alta abundância de íons $[M]^+$, com m/z 372.37503 e 372.37504 e TIC de 10^8 e 10^7 , respectivamente. Para o esqualeno os íons foram identificados principalmente como resultado de transferência de prótons nos três gases, com íons $[M+H]^+$ de m/z 411.39860 para ar sintético, m/z 411.39879 para N_2 , e m/z 411.39841 para He (**Figura 25**). As espécies $[M-H]^+$, que foi detectados através da abstração de hidreto, apresentou uma abundância relativa $<12\%$, mas para o esqualeno espécies nitrogenadas como $[C_{31}H_{54}+N]^+$ apresentaram valores mais altos de abundância relativa quando usados N_2 e He, onde para N_2 , valores próximos a 58% foram observados e para He $<25\%$.

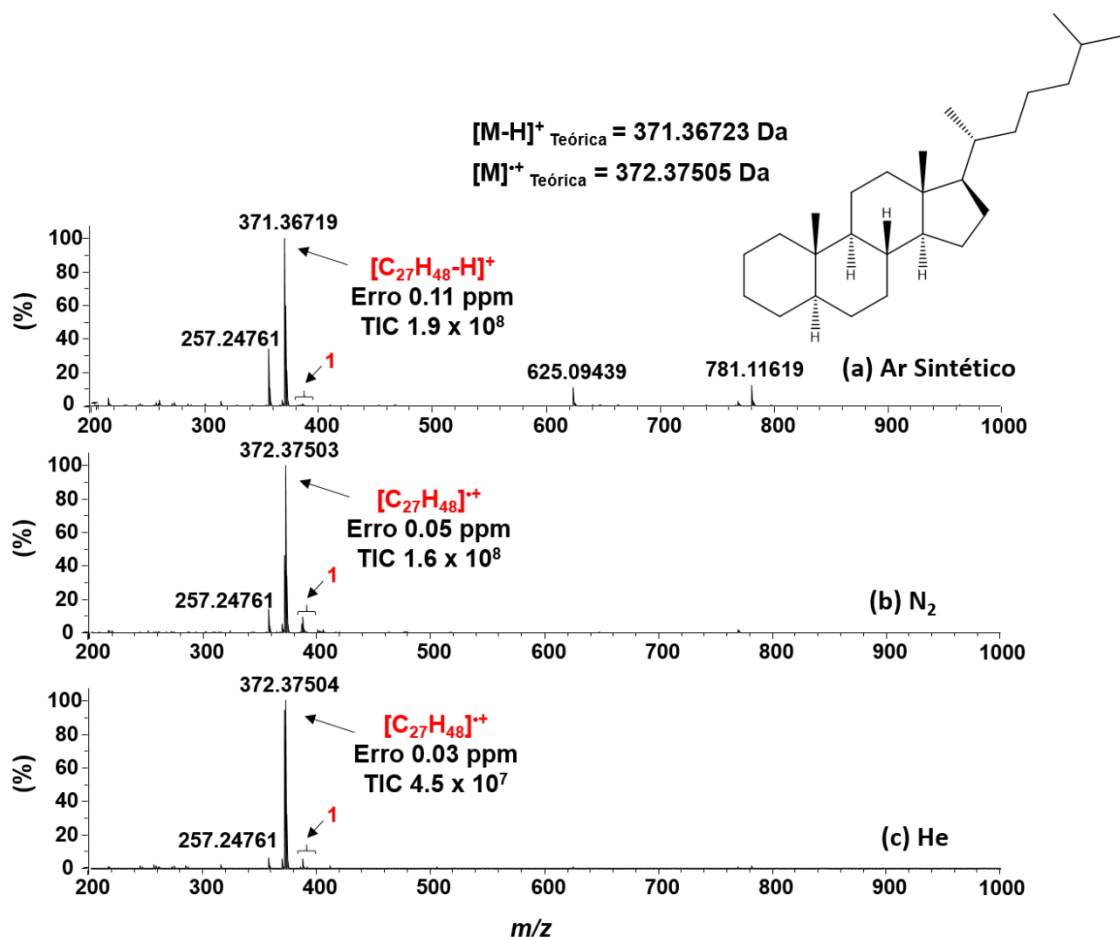


Figura 24. Espectro de massas APCI(+)-FT-ICR do 5- α -Colestano com três diferentes tipos de gases nebulizadores: **(a)** ar sintético, **(b)** N_2 , e **(c)** He. O número 1 (destacado em vermelho) indica a região onde espécies oxigenadas e nitrogenadas foram encontradas. As fórmulas moleculares atribuídas para este padrão estão resumidas na **Tabela 10**.

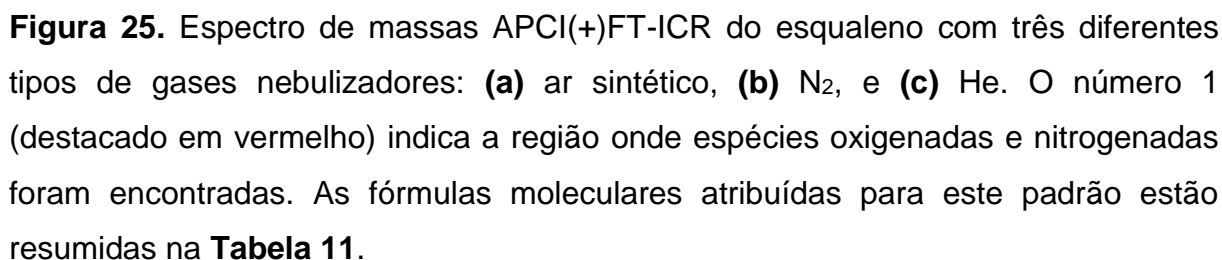
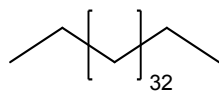


Tabela 9. Atribuição da formula molecular, erro de massa (em ppm), e m/z medido e teórico obtido a partir dos dados de APCI(+)FT-ICR MS para moléculas de hexatriacontano em função do gás nebulizador (ar sintético, N₂, e He).

	Gás	<i>m/z</i> medido	<i>m/z</i> teórico	Erro (ppm)	Íons	TIC	TIC (%)
Hexatriacontano	Ar Sintético	235,16943	235,16926	0,72	[C ₁₅ H ₂₃ +O ₂] ⁺⁺	6,4x10 ⁵	1,6
		258,24285	258,24276	0,35	[C ₁₅ H ₃₂ +NO ₂] ⁺⁺	6,6x10 ⁵	1,7
		272,25860	272,25841	0,70	[C ₁₆ H ₃₄ +NO ₂] ⁺⁺	8,4x10 ⁵	2,2
		286,27416	286,27406	0,35	[C ₁₇ H ₃₆ +NO ₂] ⁺⁺	7,4x10 ⁵	1,9
		309,35169	309,35158	0,36	[C ₂₂ H ₄₅] ⁺⁺	8,0x10 ⁵	2,0
		323,36730	323,36723	0,22	[C ₂₃ H ₄₇] ⁺⁺	7,4x10 ⁵	1,9
		337,38295	337,38288	0,21	[C ₂₄ H ₄₉] ⁺⁺	9,4x10 ⁵	2,4
		371,31556	371,31559	0,08	[C ₂₂ H ₄₃ +O ₄] ⁺⁺	1,4x10 ⁶	3,7
		393,44551	393,44548	0,08	[C ₂₈ H ₅₇] ⁺⁺	1,0x10 ⁶	2,7
		411,39843	411,39853	0,24	[C ₃₀ H ₅₁] ⁺⁺	1,6x10 ⁶	4,1
		435,49232	435,49243	0,25	[C ₃₁ H ₆₃] ⁺⁺	1,1x10 ⁶	2,8
		503,55476	503,55503	0,54	[C ₃₆ H ₇₁] ⁺⁺	9,0x10 ⁵	2,3

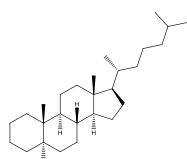
N₂

He

505,57053	505,57068	0,30	[C ₃₆ H ₇₄ - H] ⁺	3,9x10 ⁷	100
506,57381	506,57405	0,47	[¹³ C ¹² C ₃₅ H ₇₄ - H] ⁺	1,6x10 ⁷	40,0
507,57725	507,57740	0,30	[¹³ C ₂ ¹² C ₃₄ H ₇₄ - H] ⁺	3,3x10 ⁶	8,5
519,54975	519,54994	0,37	[C ₃₆ H ₇₁ +O] ⁺	6,1x10 ⁶	15,8
521,56541	521,56559	0,35	[(C ₃₆ H ₇₄ -H)+O] ⁺	3,7x10 ⁶	9,5
523,58105	523,58124	0,36	[(C ₃₆ H ₇₄ -H)+O] ⁺	1,4x10 ⁷	36,0
535,54475	535,54486	0,21	[C ₃₆ H ₇₁ +O ₂] ⁺	1,3x10 ⁶	3,4
547,58098	547,58124	0,47	[C ₃₆ H ₇₅ +O] ⁺	8,1x10 ⁵	2,1
561,63291	561,63328	0,66	[C ₄₀ H ₈₁] ⁺	8,8x10 ⁶	2,3
1026,12854	1026,12900	0,45	[C ₇₂ H ₁₄₅ +O] ⁺	3,6x10 ⁶	9,2
220,20621	220,20598	1,04	[C ₁₅ H ₂₆ +N] ⁺	5,4x10 ⁶	7,3
234,22124	234,22163	1,67	[C ₁₆ H ₂₈ +N] ⁺	8,0x10 ⁵	1,1
252,19601	252,19581	0,79	[C ₁₅ H ₂₆ +NO ₂] ⁺	4,7x10 ⁶	6,2
258,24293	258,24276	0,66	[C ₁₅ H ₃₂ +NO ₂] ⁺	8,7x10 ⁵	1,2
272,25860	272,25841	0,70	[C ₁₆ H ₃₄ +NO ₂] ⁺	1,3x10 ⁶	1,8
286,27421	286,27406	0,52	[C ₁₇ H ₃₆ +NO ₂] ⁺	9,9x10 ⁵	1,3
288,28988	288,28971	0,59	[C ₁₇ H ₃₈ +NO ₂] ⁺	1,9x10 ⁶	2,6
309,35171	309,35158	0,42	[C ₂₂ H ₄₅] ⁺	1,6x10 ⁶	2,2
323,36741	323,36723	0,56	[C ₂₃ H ₄₇] ⁺	1,5x10 ⁶	2,0
337,38304	337,38288	0,47	[C ₂₄ H ₄₉] ⁺	2,0x10 ⁶	2,7
371,36730	371,36723	0,19	[C ₂₇ H ₅₇] ⁺	1,7x10 ⁶	2,2
393,44552	393,44548	0,10	[C ₂₈ H ₅₇] ⁺	2,9x10 ⁶	3,8
407,46125	407,46113	0,29	[C ₂₉ H ₅₉] ⁺	2,9x10 ⁶	3,9
421,47684	421,47678	0,14	[C ₃₀ H ₆₁] ⁺	2,8x10 ⁶	3,8
435,49243	435,49243	0,00	[C ₃₁ H ₆₃] ⁺	2,2x10 ⁶	2,9
450,50339	450,50333	0,13	[C ₃₁ H ₆₄ +N] ⁺	2,1x10 ⁶	2,8
464,51905	464,51898	0,15	[C ₃₂ H ₆₆ +N] ⁺	1,6x10 ⁶	2,2
478,53466	478,53463	0,06	[C ₃₃ H ₆₈ +N] ⁺	2,1x10 ⁶	2,8
492,55030	492,55028	0,04	[C ₃₄ H ₇₀ +N] ⁺	2,6x10 ⁶	3,4
503,55503	503,55503	0,00	[C ₃₆ H ₇₁] ⁺	3,7x10 ⁶	5,0
504,56291	-	-	-	9,2x10 ⁶	12,2
505,57084	505,57068	0,32	[C ₃₆ H ₇₄ - H] ⁺	7,5x10 ⁷	100
506,57413	506,57405	0,16	[¹³ C ¹² C ₃₅ H ₇₄ - H] ⁺	3,4x10 ⁷	45,8
507,57746	507,57740	0,12	[¹³ C ₂ ¹² C ₃₄ H ₇₄ - H] ⁺	6,9x10 ⁶	9,3
519,54999	519,54994	0,10	[C ₃₆ H ₇₁ +O] ⁺	1,5x10 ⁷	19,7
521,56573	521,56559	0,27	[C ₃₆ H ₇₃ +O] ⁺	2,8x10 ⁷	37,6
523,58132	523,58124	0,15	[C ₃₆ H ₇₅ +O] ⁺	1,4x10 ⁷	19,2
534,59726	534,59723	0,06	[C ₃₇ H ₇₃ +N] ⁺	2,2x10 ⁷	28,7
536,57653	536,57649	0,07	[C ₃₆ H ₇₄ +NO] ⁺	2,2x10 ⁷	29,7
550,59224	550,59214	0,18	[C ₃₇ H ₇₆ +NO] ⁺	8,8x10 ⁶	11,7
576,64424	576,64418	0,10	[C ₄₀ H ₈₂ +N] ⁺	2,2x10 ⁶	3,0
610,62858	610,62853	0,08	[C ₄₃ H ₈₀ +N] ⁺	2,1x10 ⁶	2,8
612,64408	612,64418	0,16	[C ₄₃ H ₈₂ +N] ⁺	3,2x10 ⁶	4,4
1026,12960	1026,12900	0,58	[C ₇₂ H ₁₄₅ +O] ⁺	1,8x10 ⁶	2,4
261,09144	261,09101	1,65	[C ₁₈ H ₁₃ +O ₂] ⁺	5,9x10 ⁵	1,4
303,20186	-	-	-	5,6x10 ⁵	1,3
335,68689	-	-	-	1,7x10 ⁶	4,0
365,41404	365,41418	0,38	[C ₂₆ H ₅₃] ⁺	7,1x10 ⁵	1,7
379,42977	379,42983	0,16	[C ₂₇ H ₅₅] ⁺	6,7x10 ⁵	1,6
393,44529	393,44548	0,48	[C ₂₈ H ₅₇] ⁺	9,8x10 ⁵	2,3
407,46081	407,46113	0,79	[C ₂₉ H ₅₉] ⁺	9,1x10 ⁵	2,1
421,47663	421,47678	0,36	[C ₃₀ H ₆₁] ⁺	1,0x10 ⁶	2,4
435,49223	435,49243	0,46	[C ₃₁ H ₆₃] ⁺	7,9x10 ⁵	1,9
449,50774	449,50808	0,76	[C ₃₂ H ₆₅] ⁺	5,1x10 ⁵	1,2
463,52347	463,52373	0,56	[C ₃₃ H ₆₇] ⁺	3,9x10 ⁵	0,9
504,56275	-	-	-	6,2x10 ⁵	1,5
505,57043	505,57068	0,49	[C ₃₆ H ₇₄ - H] ⁺	4,3x10 ⁷	100
506,57383	506,57405	0,43	[¹³ C ¹² C ₃₅ H ₇₄ - H] ⁺	1,5x10 ⁷	35,6
507,57717	507,57740	0,45	[¹³ C ₂ ¹² C ₃₄ H ₇₄ - H] ⁺	2,8x10 ⁶	6,6
519,54944	519,54994	0,96	[C ₃₆ H ₇₁ +O] ⁺	5,9x10 ⁵	1,4
521,56536	521,56559	0,44	[C ₃₆ H ₇₃ +O] ⁺	1,1x10 ⁶	2,6
522,59699	522,59723	0,46	[C ₃₆ H ₇₆ +N] ⁺	1,1x10 ⁶	2,6
523,58102	523,58124	0,42	[C ₃₆ H ₇₅ +O] ⁺	8,3x10 ⁶	19,6
534,59705	534,59723	0,34	[C ₃₇ H ₇₆ +N] ⁺	1,2x10 ⁶	2,8
1026,12697	1026,12900	1,98	[C ₇₂ H ₁₄₅ +O] ⁺	7,5x10 ⁵	1,8


Tabela 10. Atribuição da formula molecular, erro de massa (em ppm), e m/z medido e teórico obtido a partir dos dados de APCI(+)FT-ICR MS para moléculas de 5- α -Colestano em função do gás nebulizador (ar sintético, N₂, e He).

Gás	m/z medido	m/z teórico	Erro (ppm)	Íons	TIC	TIC (%)
Ar sintético	217,19529	217,19508	0,97	$[C_{16}H_{25}]^{++}$	$9,0 \times 10^6$	4,6
	218,19866	218,19844	1,01	$[^{13}C^{12}C_{15}H_{25}]^{++}$	$1,3 \times 10^6$	0,7
	218,20312	218,20290	1,01	$[C_{16}H_{25}+H]^{++}$	$2,5 \times 10^6$	1,5
	245,22656	245,22638	0,73	$[C_{18}H_{29}]^{++}$	$3,3 \times 10^6$	1,7
	315,30474	315,30463	0,35	$[C_{23}H_{39}]^{++}$	$6,0 \times 10^6$	3,1
	357,35170	357,35158	0,34	$[C_{26}H_{45}]^{++}$	$6,6 \times 10^7$	34,1
	358,35499	358,35494	0,14	$[^{13}C^{12}C_{25}H_{45}]^{++}$	$2,2 \times 10^7$	11,2
	359,35833	359,35829	0,11	$[^{13}C_2^{12}C_{24}H_{45}]^{++}$	$3,4 \times 10^6$	1,7
	369,35160	369,35158	0,05	$[C_{27}H_{45}]^{++}$	$7,2 \times 10^6$	3,7
	371,36719	371,36723	0,11	$[C_{27}H_{48}-H]^+$	$1,9 \times 10^8$	100
	372,37061	372,37059	0,05	$[^{13}C^{12}C_{26}H_{48}-H]^+$	$7,1 \times 10^7$	36,5
	372,37507	372,37505	0,05	$[C_{27}H_{48}]^{++}$	$1,2 \times 10^8$	60
	373,37398	373,37394	0,11	$[^{13}C_2^{12}C_{25}H_{48}-H]^+$	$1,1 \times 10^7$	5,7
	373,37850	373,37842	0,21	$[^{13}C^{12}C_{26}H_{48}]^{++}$	$4,2 \times 10^7$	21,4
	374,37730	374,37729	0,03	$[^{13}C_3^{12}C_{24}H_{48}-H]^+$	$1,1 \times 10^6$	0,5
	374,38182	374,38177	0,13	$[^{13}C_2^{12}C_{25}H_{48}]^{++}$	$6,1 \times 10^6$	3,1
	385,34658	385,34649	0,23	$[C_{27}H_{45}+O]^{++}$	$1,4 \times 10^6$	0,7
	385,38289	385,38288	0,03	$[C_{28}H_{49}]^{++}$	$1,9 \times 10^6$	1,0
	387,36216	387,36214	0,05	$[(C_{27}H_{48}-H)+O]^{++}$	$2,7 \times 10^6$	1,4
	391,28431	391,28429	0,05	$[C_{24}H_{39}+O_4]^{++}$	$6,2 \times 10^5$	0,3
	400,39386	400,39378	0,20	$[C_{28}H_{50}+N]^{++}$	$4,6 \times 10^5$	0,2
	403,35698	403,35706	0,20	$[C_{27}H_{47}+O_2]^{++}$	$6,4 \times 10^5$	0,3
	405,37266	405,37271	0,12	$[(C_{27}H_{48}+H)+O_2]^{++}$	$4,1 \times 10^5$	0,2
	741,72700	741,72718	0,24	$[C_{54}H_{93}]^{++}$	$1,1 \times 10^6$	0,6
	769,73317	769,73333	0,21	$[C_{54}H_{93}+N_2]^{++}$	$4,8 \times 10^6$	2,5
	770,73638	770,73667	0,38	$[^{13}C^{12}C_{53}H_{93}+N_2]^{++}$	$2,7 \times 10^6$	1,4
N ₂	217,19528	217,19508	0,92	$[C_{16}H_{25}]^{++}$	$2,2 \times 10^6$	1,4
	218,19822	218,19844	1,01	$[^{13}C^{12}C_{15}H_{25}]^{++}$	$4,3 \times 10^5$	0,3
	218,20312	218,20290	1,01	$[C_{16}H_{25}+H]^{++}$	$2,4 \times 10^6$	1,5
	220,20620	220,20598	1,00	$[C_{15}H_{26}+N]^{++}$	$2,5 \times 10^6$	1,5
	245,22660	245,22638	0,90	$[C_{18}H_{29}]^{++}$	$7,5 \times 10^5$	0,5
	315,30472	315,30463	0,29	$[C_{23}H_{39}]^{++}$	$1,4 \times 10^6$	0,9
	357,35169	357,35158	0,31	$[C_{26}H_{45}]^{++}$	$2,4 \times 10^7$	14,4
	358,35501	358,35494	0,20	$[^{13}C^{12}C_{25}H_{45}]^{++}$	$6,8 \times 10^6$	4,1
	359,35834	359,35829	0,14	$[^{13}C_2^{12}C_{24}H_{45}]^{++}$	$9,8 \times 10^5$	0,6
	369,35161	369,35158	0,08	$[C_{27}H_{45}]^{++}$	$9,3 \times 10^6$	5,6
	371,36732	371,36723	0,24	$[C_{27}H_{48}-H]^+$	$7,6 \times 10^7$	46,2
	372,37060	372,37059	0,03	$[^{13}C^{12}C_{26}H_{48}-H]^+$	$3,0 \times 10^7$	18,1
	372,37503	372,37505	0,05	$[C_{27}H_{48}]^{++}$	$1,6 \times 10^8$	100
	373,37400	373,37394	0,16	$[^{13}C_2^{12}C_{25}H_{48}-H]^+$	$4,3 \times 10^6$	2,6
	373,37852	373,37842	0,27	$[^{13}C^{12}C_{26}H_{48}]^{++}$	$5,6 \times 10^7$	33,9
	374,37743	374,37729	0,37	$[^{13}C_3^{12}C_{24}H_{48}-H]^+$	$3,8 \times 10^5$	0,2
	374,38183	374,38177	0,16	$[^{13}C_2^{12}C_{25}H_{48}]^{++}$	$9,2 \times 10^6$	5,6
	386,37818	386,37813	0,13	$[C_{27}H_{48}+N]^{++}$	$9,2 \times 10^6$	5,6
	387,36219	387,36214	0,13	$[(C_{27}H_{48}-H)+O]^{++}$	$1,6 \times 10^7$	9,9
	389,37785	389,37779	0,15	$[(C_{27}H_{48}+H)+O]^{++}$	$1,8 \times 10^6$	1,1
	400,39379	400,39378	0,02	$[C_{28}H_{50}+N]^{++}$	$2,9 \times 10^6$	1,7
	402,37307	402,37304	0,07	$[C_{27}H_{48}+NO]^{++}$	$2,4 \times 10^6$	1,4
	405,37279	405,37271	0,20	$[(C_{27}H_{48}+H)+O_2]^{++}$	$3,4 \times 10^6$	2,1
	769,73306	769,73333	0,35	$[C_{54}H_{93}+N_2]^{++}$	$3,3 \times 10^6$	2,0
	770,73635	770,73667	0,42	$[^{13}C^{12}C_{53}H_{93}+N_2]^{++}$	$1,8 \times 10^6$	1,1
He	217,19528	217,19508	0,92	$[C_{16}H_{25}]^{++}$	$5,1 \times 10^5$	1,1
	218,20309	218,20290	0,87	$[C_{16}H_{25}+H]^{++}$	$5,6 \times 10^5$	1,2
	245,22653	245,22638	0,61	$[C_{18}H_{29}]^{++}$	$8,6 \times 10^5$	1,9
	315,30470	315,30463	0,22	$[C_{23}H_{39}]^{++}$	$1,4 \times 10^6$	3,0
	357,35155	357,35158	0,08	$[C_{26}H_{45}]^{++}$	$3,2 \times 10^6$	7,0
	358,35493	358,35494	0,03	$[^{13}C^{12}C_{25}H_{45}]^{++}$	$9,6 \times 10^5$	2,1
	369,35153	369,35158	0,14	$[C_{27}H_{45}]^{++}$	$2,6 \times 10^6$	5,8
	371,36723	371,36723	0,00	$[C_{27}H_{48}-H]^+$	$4,3 \times 10^7$	94,2
	372,37053	372,37059	0,16	$[^{13}C^{12}C_{26}H_{48}-H]^+$	$1,4 \times 10^7$	31,9
	372,37504	372,37505	0,03	$[C_{27}H_{48}]^{++}$	$4,5 \times 10^7$	100

5- α -Colestano

373,37394	373,37394	0,00	$[^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{-H}]^+$	$2,0 \times 10^6$	4,4
373,37839	373,37842	0,08	$[^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{26}\text{H}_{48}]^{++}$	$1,5 \times 10^7$	32,5
374,37726	374,37729	0,08	$[^{13}\text{C}_3^{12}\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{-H}]^+$	$3,7 \times 10^5$	0,8
374,38172	374,38177	0,13	$[^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{25}\text{H}_{48}]^{++}$	$2,0 \times 10^6$	4,4
387,36204	387,36214	0,26	$[(\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{-H})+\text{O}]^{++}$	$2,6 \times 10^6$	5,8
400,39372	400,39378	0,15	$[\text{C}_{28}\text{H}_{50}+\text{N}]^{++}$	$7,6 \times 10^5$	1,7
405,37255	405,37271	0,39	$[(\text{C}_{27}\text{H}_{48}+\text{H})+\text{O}_2]^{++}$	$3,5 \times 10^5$	0,8
769,73274	769,73333	0,77	$[\text{C}_{54}\text{H}_{93}+\text{N}_2]^{++}$	$5,9 \times 10^5$	1,3

Tabela 11. Atribuição da formula molecular, erro de massa (em ppm), e m/z medido e teórico obtido a partir dos dados de APCI(+)-FT-ICR MS para moléculas de esqualeno em função do gás nebulizador (ar sintético, N_2 , e He).

	Gás	m/z medido	m/z teórico	Erro (ppm)	Íons	TIC	TIC (%)
Esqualeno	Ar sintético	231,21098	231,21073	1,08	$[\text{C}_{17}\text{H}_{27}]^{++}$	$3,3 \times 10^6$	0,4
		245,22667	245,22638	1,18	$[\text{C}_{18}\text{H}_{29}]^{++}$	$1,3 \times 10^6$	0,2
		261,25794	261,25768	1,00	$[\text{C}_{19}\text{H}_{33}]^{++}$	$1,1 \times 10^7$	1,4
		273,25791	273,25768	0,84	$[\text{C}_{20}\text{H}_{33}]^{++}$	$8,4 \times 10^6$	1,1
		287,27358	287,27333	0,87	$[\text{C}_{21}\text{H}_{35}]^{++}$	$9,9 \times 10^6$	1,3
		301,28921	301,28898	0,76	$[\text{C}_{22}\text{H}_{37}]^{++}$	$5,6 \times 10^6$	0,7
		315,30487	315,30463	0,76	$[\text{C}_{23}\text{H}_{39}]^{++}$	$4,1 \times 10^6$	0,5
		329,32050	329,32028	0,67	$[\text{C}_{24}\text{H}_{41}]^{++}$	$3,3 \times 10^7$	4,3
		341,32051	341,32028	0,67	$[\text{C}_{25}\text{H}_{41}]^{++}$	$2,7 \times 10^7$	3,6
		355,33618	355,33593	0,70	$[\text{C}_{26}\text{H}_{43}]^{++}$	$4,8 \times 10^6$	0,6
		367,33612	367,33593	0,52	$[\text{C}_{27}\text{H}_{43}]^{++}$	$9,4 \times 10^6$	1,2
		383,33106	383,33084	0,57	$[\text{C}_{27}\text{H}_{43}+\text{O}]^{++}$	$2,7 \times 10^6$	0,4
		397,38307	397,38288	0,48	$[\text{C}_{29}\text{H}_{49}]^{++}$	$3,3 \times 10^6$	0,4
		409,38304	409,38288	0,39	$[\text{C}_{30}\text{H}_{50} - \text{H}]^+$	$8,9 \times 10^7$	11,6
		410,38643	410,38625	0,44	$[^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{30}\text{H}_{50} - \text{H}]^+$	$3,9 \times 10^7$	5,1
		410,39090	410,39070	0,49	$[\text{C}_{30}\text{H}_{50}]^{++}$	$9,7 \times 10^7$	12,6
		411,39426	411,39407	0,46	$[^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{29}\text{H}_{50}]^{++}$	$3,4 \times 10^7$	4,4
		411,39860	411,39853	0,17	$[\text{C}_{30}\text{H}_{50} + \text{H}]^+$	$7,7 \times 10^8$	100
		412,39769	412,39742	0,65	$[^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{28}\text{H}_{50}]^{++}$	$6,6 \times 10^6$	0,9
		412,40206	412,40190	0,39	$[^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{29}\text{H}_{50} + \text{H}]^+$	$2,1 \times 10^8$	27,4
		413,40552	413,40524	0,68	$[^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{28}\text{H}_{50} + \text{H}]^+$	$3,8 \times 10^7$	4,9
		423,36237	423,36214	0,54	$[\text{C}_{30}\text{H}_{47}+\text{O}]^{++}$	$6,5 \times 10^6$	0,8
		425,37804	425,37779	0,59	$[(\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{-H})+\text{O}]^{++}$	$3,0 \times 10^7$	3,9
		427,39372	427,39344	0,66	$[(\text{C}_{30}\text{H}_{50}+\text{H})+\text{O}]^{++}$	$4,4 \times 10^7$	5,7
		428,42531	428,42508	0,54	$[\text{C}_{30}\text{H}_{54}+\text{N}]^{++}$	$1,5 \times 10^7$	2,0
		440,42532	440,42508	0,54	$[\text{C}_{31}\text{H}_{54}+\text{N}]^{++}$	$8,8 \times 10^7$	11,4
		443,38860	443,38836	0,54	$[(\text{C}_{30}\text{H}_{50}+\text{H})+\text{O}_2]^{++}$	$1,3 \times 10^7$	1,7
		459,38348	459,38327	0,46	$[(\text{C}_{30}\text{H}_{50}+\text{H})+\text{O}_3]^{++}$	$2,7 \times 10^6$	0,4
		501,44565	501,44548	0,34	$[\text{C}_{37}\text{H}_{57}]^{++}$	$7,2 \times 10^5$	0,1
		517,44068	517,44039	0,56	$[\text{C}_{37}\text{H}_{57}+\text{O}]^{++}$	$4,1 \times 10^6$	0,5
	N_2	231,21108	231,21073	1,51	$[\text{C}_{17}\text{H}_{27}]^{++}$	$2,1 \times 10^6$	0,2
		245,22670	245,22638	1,30	$[\text{C}_{18}\text{H}_{29}]^{++}$	$2,2 \times 10^6$	0,2
		261,25801	261,25768	1,26	$[\text{C}_{19}\text{H}_{33}]^{++}$	$1,2 \times 10^7$	1,2
		273,25801	273,25768	1,21	$[\text{C}_{20}\text{H}_{33}]^{++}$	$9,3 \times 10^6$	0,9
		287,27366	287,27333	1,15	$[\text{C}_{21}\text{H}_{35}]^{++}$	$1,1 \times 10^7$	1,1
		301,28930	301,28898	1,06	$[\text{C}_{22}\text{H}_{37}]^{++}$	$6,0 \times 10^6$	0,6
		315,30497	315,30463	1,08	$[\text{C}_{23}\text{H}_{39}]^{++}$	$5,0 \times 10^6$	0,5
		329,32063	329,32028	1,06	$[\text{C}_{24}\text{H}_{41}]^{++}$	$3,4 \times 10^7$	3,5
		341,32063	341,32028	1,03	$[\text{C}_{25}\text{H}_{41}]^{++}$	$2,6 \times 10^7$	2,6
		355,33630	355,33593	1,04	$[\text{C}_{26}\text{H}_{43}]^{++}$	$5,9 \times 10^6$	0,6
		367,33627	367,33593	0,93	$[\text{C}_{27}\text{H}_{43}]^{++}$	$7,3 \times 10^6$	0,7
		385,38322	385,38288	0,88	$[\text{C}_{28}\text{H}_{49}]^{++}$	$3,1 \times 10^6$	0,3
		397,38331	397,38288	1,08	$[\text{C}_{29}\text{H}_{49}]^{++}$	$4,4 \times 10^6$	0,5
		409,38320	409,38288	0,78	$[\text{C}_{30}\text{H}_{50} - \text{H}]^+$	$1,7 \times 10^8$	17,0
		410,38661	410,38625	0,88	$[^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{30}\text{H}_{50} - \text{H}]^+$	$6,3 \times 10^7$	6,4
		410,39105	410,39070	0,85	$[\text{C}_{30}\text{H}_{50}]^{++}$	$1,5 \times 10^8$	15,1
		411,39442	411,39407	0,85	$[^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{29}\text{H}_{50}]^{++}$	$4,8 \times 10^7$	4,9
		411,39879	411,39853	0,63	$[\text{C}_{30}\text{H}_{50} - \text{H}]^+$	$9,8 \times 10^8$	100
		412,39785	412,39742	1,04	$[^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{28}\text{H}_{50}]^{++}$	$9,0 \times 10^6$	0,9

	412,40224	412,40190	0,82	$[^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{29}\text{H}_{50} + \text{H}]^+$	$2,8 \times 10^8$	28,8
	413,40568	413,40524	1,06	$[^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{28}\text{H}_{50} + \text{H}]^+$	$4,6 \times 10^7$	4,7
	423,36254	423,36214	0,94	$[\text{C}_{30}\text{H}_{47} + \text{O}]^{++}$	$1,4 \times 10^6$	0,1
	424,39417	424,39378	0,92	$[\text{C}_{30}\text{H}_{50} + \text{N}]^{++}$	$2,1 \times 10^7$	2,2
	425,37820	425,37779	0,96	$[(\text{C}_{30}\text{H}_{50} - \text{H}) + \text{O}]^{++}$	$1,1 \times 10^7$	1,1
	426,40987	426,40943	1,03	$[\text{C}_{30}\text{H}_{52} + \text{N}]^{++}$	$4,4 \times 10^6$	0,4
	427,39390	427,39344	1,08	$[(\text{C}_{30}\text{H}_{50} + \text{H}) + \text{O}]^{++}$	$4,6 \times 10^7$	4,6
	428,42551	428,42508	1,00	$[\text{C}_{30}\text{H}_{54} + \text{N}]^{++}$	$4,4 \times 10^6$	0,5
	440,42525	440,42508	0,39	$[\text{C}_{31}\text{H}_{54} + \text{N}]^{++}$	$5,7 \times 10^8$	58,0
	443,38881	443,38836	1,01	$[(\text{C}_{30}\text{H}_{50} + \text{H}) + \text{O}_2]^{++}$	$3,8 \times 10^6$	0,4
	467,46170	467,46113	1,22	$[\text{C}_{34}\text{H}_{59}]^{++}$	$7,2 \times 10^7$	7,2
	501,44601	501,44548	1,06	$[\text{C}_{37}\text{H}_{57}]^{++}$	$1,4 \times 10^7$	1,4
	516,45693	516,45638	1,06	$[\text{C}_{37}\text{H}_{58} + \text{N}]^{++}$	$9,2 \times 10^6$	0,9
	517,44091	517,44039	1,00	$[\text{C}_{37}\text{H}_{57} + \text{O}]^{++}$	$3,9 \times 10^6$	0,4
He	231,21094	231,21073	0,91	$[\text{C}_{17}\text{H}_{27}]^{++}$	$6,1 \times 10^5$	0,4
	245,22650	245,22638	0,49	$[\text{C}_{18}\text{H}_{29}]^{++}$	$7,0 \times 10^5$	0,4
	261,25783	261,25768	0,57	$[\text{C}_{19}\text{H}_{33}]^{++}$	$4,6 \times 10^6$	2,8
	273,25780	273,25768	0,44	$[\text{C}_{20}\text{H}_{33}]^{++}$	$2,9 \times 10^6$	1,8
	287,27345	287,27333	0,42	$[\text{C}_{21}\text{H}_{35}]^{++}$	$3,8 \times 10^6$	2,3
	301,28909	301,28898	0,37	$[\text{C}_{22}\text{H}_{37}]^{++}$	$1,8 \times 10^6$	1,1
	315,30470	315,30463	0,22	$[\text{C}_{23}\text{H}_{39}]^{++}$	$1,8 \times 10^6$	1,1
	329,32037	329,32028	0,27	$[\text{C}_{24}\text{H}_{41}]^{++}$	$3,4 \times 10^7$	3,5
	341,32063	341,32028	1,03	$[\text{C}_{25}\text{H}_{41}]^{++}$	$1,2 \times 10^7$	7,0
	355,33598	355,33593	0,14	$[\text{C}_{26}\text{H}_{43}]^{++}$	$1,5 \times 10^6$	0,9
	367,33592	367,33593	0,03	$[\text{C}_{27}\text{H}_{43}]^{++}$	$1,6 \times 10^6$	1,0
	385,38290	385,38288	0,05	$[\text{C}_{28}\text{H}_{49}]^{++}$	$7,8 \times 10^5$	0,5
	397,38284	397,38288	0,10	$[\text{C}_{29}\text{H}_{49}]^{++}$	$1,1 \times 10^6$	0,7
	409,38291	409,38288	0,07	$[\text{C}_{30}\text{H}_{50} - \text{H}]^+$	$3,4 \times 10^7$	20,1
	410,38619	410,38625	0,15	$[^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{30}\text{H}_{50} - \text{H}]^+$	$1,4 \times 10^7$	8,3
	410,39067	410,39070	0,07	$[\text{C}_{30}\text{H}_{50}]^{++}$	$2,2 \times 10^7$	13,3
	411,39400	411,39407	0,17	$[^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{29}\text{H}_{50}]^{++}$	$8,0 \times 10^6$	4,8
	411,39841	411,39853	0,29	$[\text{C}_{30}\text{H}_{50} - \text{H}]^+$	$1,7 \times 10^8$	100
	412,39737	412,39742	0,12	$[^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{28}\text{H}_{50}]^{++}$	$1,2 \times 10^6$	0,7
	412,40188	412,40190	0,05	$[^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{29}\text{H}_{50} + \text{H}]^+$	$5,1 \times 10^7$	30,5
	413,40526	413,40524	0,05	$[^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{28}\text{H}_{50} + \text{H}]^+$	$9,3 \times 10^6$	5,6
	427,39343	427,39344	0,02	$[(\text{C}_{30}\text{H}_{50} + \text{H}) + \text{O}]^{++}$	$6,7 \times 10^6$	4,0
	428,42505	428,42508	0,07	$[\text{C}_{30}\text{H}_{54} + \text{N}]^{++}$	$1,9 \times 10^6$	1,1
	440,42503	440,42508	0,11	$[\text{C}_{31}\text{H}_{54} + \text{N}]^{++}$	$4,0 \times 10^7$	24,2
	443,38832	443,38836	0,09	$[(\text{C}_{30}\text{H}_{50} + \text{H}) + \text{O}_2]^{++}$	$7,2 \times 10^5$	0,4
	467,46111	467,46113	0,04	$[\text{C}_{34}\text{H}_{59}]^{++}$	$1,7 \times 10^7$	10,2
	501,44540	501,44548	0,16	$[\text{C}_{37}\text{H}_{57}]^{++}$	$3,7 \times 10^6$	2,2
	517,44020	517,44039	0,37	$[\text{C}_{37}\text{H}_{57} + \text{O}]^{++}$	$5,9 \times 10^5$	0,4

Uma expansão da **Figura 23** é mostrada na **Figura 26**, e apresenta a região de m/z 504–509 dos espectros de massas obtidos por APCI(+)FT-ICR MS referente a análise do padrão de hexatriacontano. O perfil isotópico do hexatriacontano é resolvido para os íons de m/z 505–507 ($M_1 = [^{12}\text{C}_{36}\text{H}_{74} - \text{H}]^+$, m/z 505; $M+1 = [^{13}\text{C}_1^{12}\text{C}_{35}\text{H}_{74} - \text{H}]^+$, m/z 506, e $M+2 = [^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{34}\text{H}_{74} - \text{H}]^+$, m/z 507).

A **Figura 27(a-c)** apresenta uma expansão na região de m/z 369–375 dos espectros de massas obtidos por APCI(+)FT-ICR MS, como mostrado na **Figura 24(a-c)**, e refere-se ao perfil isotópico do 5- α -colestano. Vale destacar a importância do uso de instrumentos de resolução ultra-alta em petroleômica. O FT-ICR MS pode resolver o perfil isotópico do 5- α -colestano entre as duas espécies iônicas detectadas: M^{++} cátion-radical ($M = [^{12}\text{C}_{27}\text{H}_{48}]^{++}$, m/z 372; $M+1 = [^{13}\text{C}_1^{12}\text{C}_{26}\text{H}_{48}]^{++}$, m/z 373 and $M+2 = [^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{25}\text{H}_{48}]^{++}$, m/z 374) e por abstração de

hidretos ($M_1 = [^{12}\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{-H}]^+$, m/z 371; $M_1+1 = [^{13}\text{C}_1^{12}\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{-H}]^+$, m/z 372, $M_1+2 = [^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{-H}]^+$, m/z 373 and $M_1+3 = [^{13}\text{C}_3^{12}\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{-H}]^+$, m/z 374). Os íons e seus isótopos presentes na região de m/z 371–374 foram resolvidos com um poder de resolução na ordem de 400 000. Em todos os casos, os sinais foram detectados com uma precisão de massa inferior a 2 ppm. Comportamento semelhante foi observado para o esqualeno (**Figura 28**).

Como mostrado nos dados de APCI(+)FT-ICR MS nas **Figuras 26, 27 e 28**, os gases ar sintético e He, apresentaram melhor precisão de massa para os padrões de HC, visto que tiveram menores erros, exceto para o hexatriacontano. A faixa de erro de massa encontrada para os padrões HC é mostrada na **Tabela 12**: 0–0,49 ppm para He, 0,02–0,68 ppm para ar sintético e 0,03–2,03 ppm para N_2 .

Tabela 12. Precisão de massa (em ppm) dos padrões de HC e CA em função dos diferentes gases nebulizadores.

Gás Nebulizador Padrões	Erro (ppm)		
	Ar Sintético	N_2	He
Hexatriacontano	0,30-0,47	0,12-0,32	0,43-0,49
5- α -colestano	0,02-0,21	0,03-0,37	0,00-0,16
Esqualeno	0,17-0,68	0,63-1,06	0,05-0,29
Coroneno	0,10-0,33	1,89-2,03	0,03-0,43
Benz[a]antraceno	0,17-0,39	0,65-0,74	0,17-0,35
N,N'-bis(3-pentil)perileno- 3,4,9,10-bis(dicarboximida)	0,13-0,34	0,94-1,37	0,13-0,43

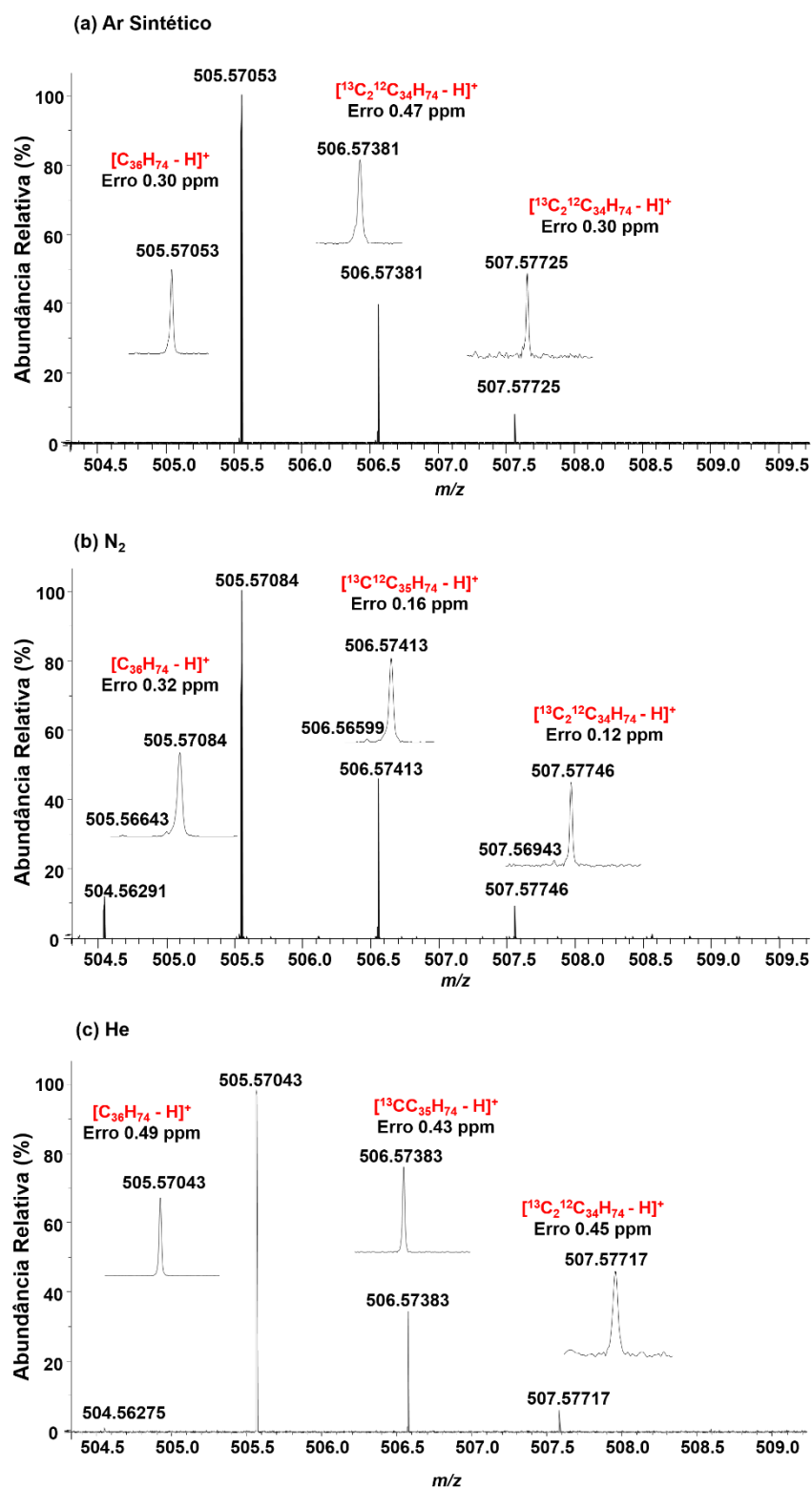


Figura 26. Expansão da região entre m/z 504–509 dos espectros de massas obtidos por APCI(+)-FT-ICR MS (**Fig. 1**) para o hexatriacontano usando três diferentes gases nebulizadores: ar sintético **(a)**, N₂, **(b)** e He **(c)**.

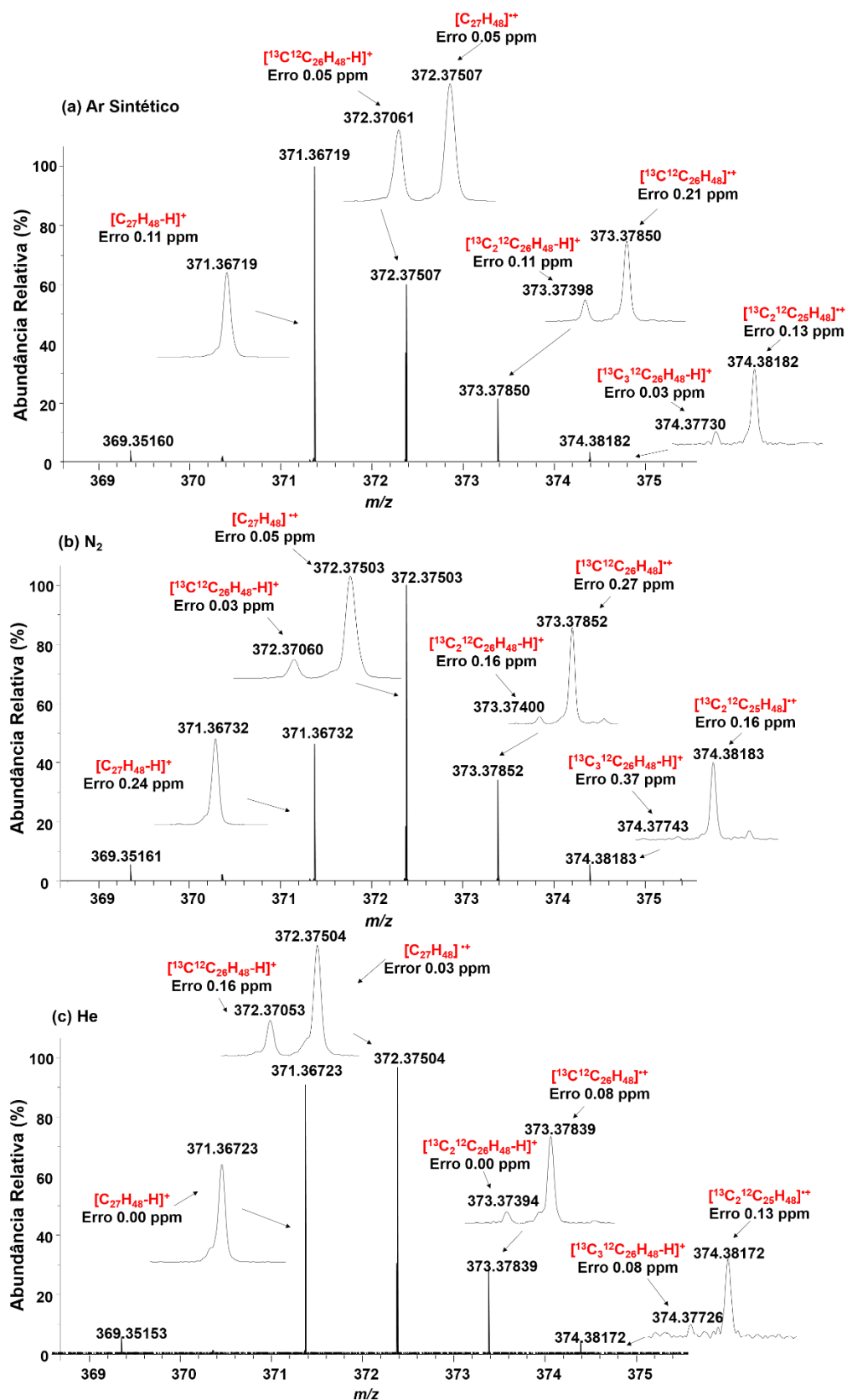


Figura 27. Expansão da região entre m/z 369-375 dos espectros de massas APCI(+) (Fig. 3.2) para o 5- α -colestane usando três diferentes gases nebulizadores: ar sintético (a), N₂ (b) e He (c).

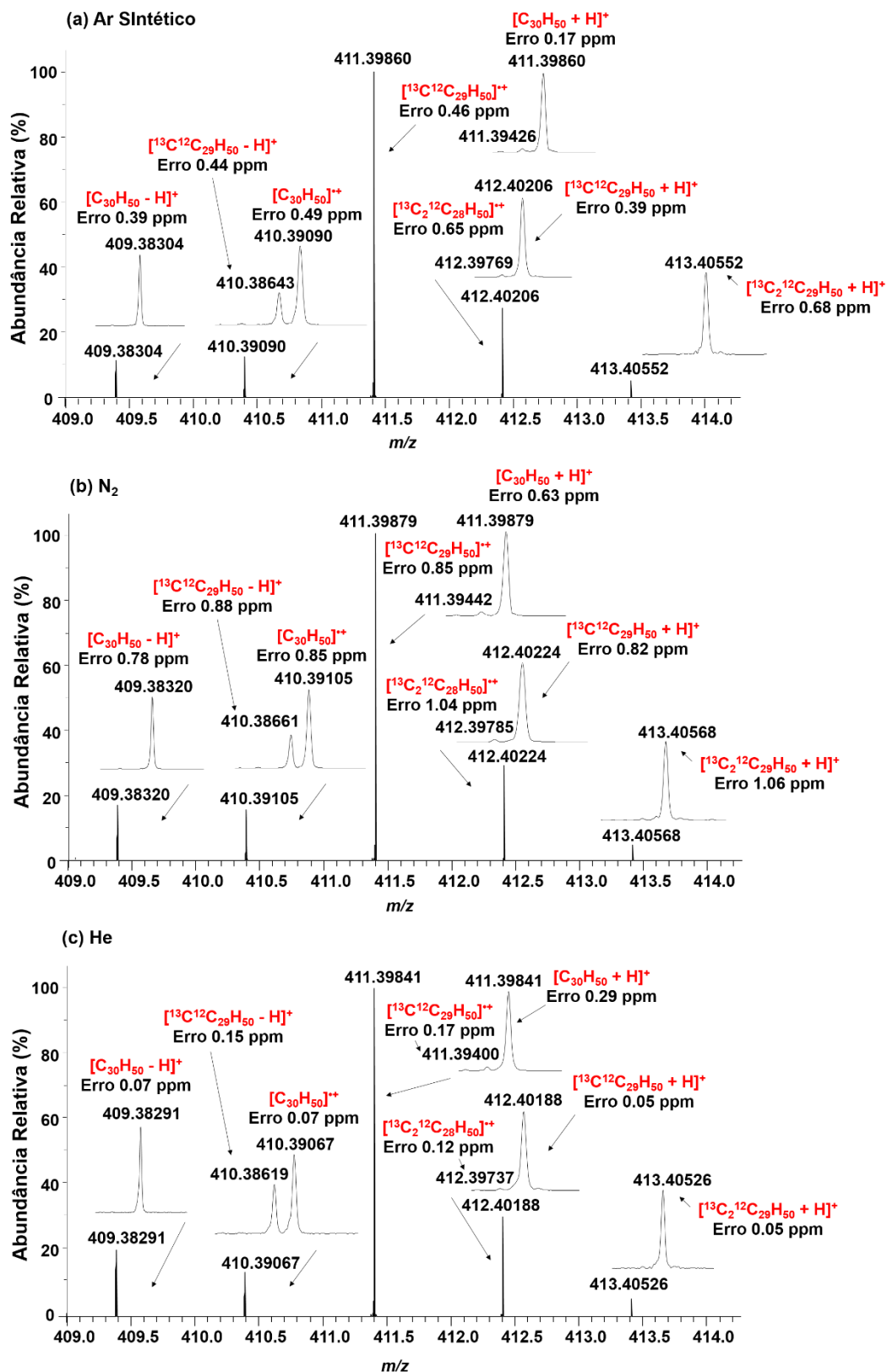


Figura 28. Expansão da região entre m/z 409-414 dos espectros de massas APCI(+) (Fig. 3.3) para o esqualeno usando três diferentes gases nebulizadores: ar sintético (a), N₂ (b) e He (c).

A **Figura 29** mostra um histograma contendo a abundância relativa dos sinais atribuídos ao perfil isotopológico do hexatriacontano (**29a**), do 5- α -colestano (**29b**) e do esqualeno (**29c**) em função do gás nebulizador utilizado. Este histograma também apresenta a abundância relativa e cada fórmula molecular atribuída para os padrões de HCs. Comparando os efeitos do gás nebulizador sobre os valores de abundância relativa das espécies detectadas, o He favoreceu a formação dos íons $[M]^{++}$ e $[M-H]^+$ para o 5- α -colestano (**29b**), e o ar sintético produziu íons principalmente a partir do mecanismo de abstração de hidretos. Para o esqualeno (**29c**), apesar de todos os gases favorecerem a ionização através de transferência de prótons, o He também apresentou um melhor desempenho na formação de íons através da abstração de hidretos.

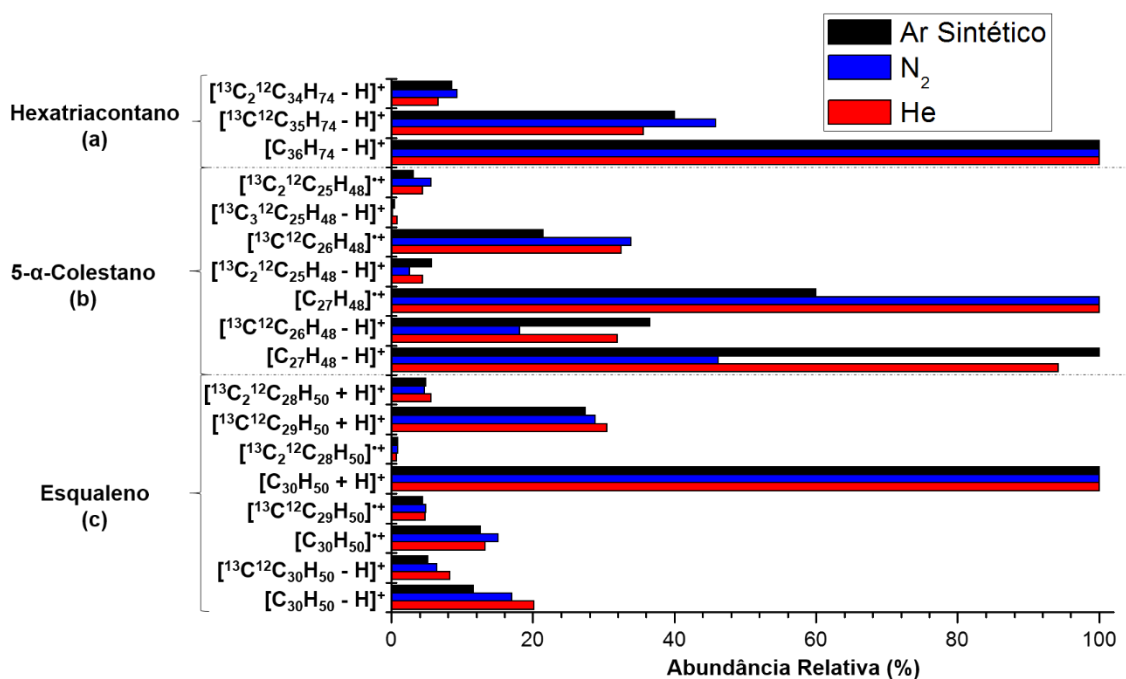


Figura 29. Abundância relativa do perfil isotopológico (M, M+1, M+2, e M+3) das espécies ($[M]^{++}$), $[M-H]^+$, e $[M+H]^+$ atribuídos aos padrões de HC em função dos diferentes gases nebulizadores (ar sintético, N₂ e He): **(a)** hexatriacontano, **(b)** 5- α -colestano e **(c)** esqualeno.

4.2.2. Padrões de Hidrocarbonetos Poliaromáticos

A **Figura 30(a-c)** mostra os espectros de APCI(+)FT-ICR MS para a molécula de coroneno adquiridos com diferentes tipos de gases nebulizadores: ar sintético (**Figura 30a**), N₂ (**Figura 30b**) e He (**Figura 30c**). Em todos os casos, foi possível identificar a existências de dois mecanismos de ionização: por transferência de elétrons ($[M]^{+•}$), e prótons ($[M+H]^+$), (**Esquema 2**). Além da formação das espécies $[M]^{+•}$ e $[M+H]^+$, há a formação de espécies nitrogenadas e oxigenadas (Intensidade Relativa, IR, < 5 %) bem como produtos de fragmentação, que são formados na fonte de APCI(+), **Tabela 13**. Resultados similares foram também encontradas para os padrões benz[a]antraceno e *N,N'*-bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida), **Figura 31** e **Figura 32**, respectivamente.

Comparando o efeito do gás nebulizador sobre o padrão de coroneno, nota-se que tanto para o ar sintético quanto para o N₂, o coroneno é majoritariamente detectado na forma de íon molecular, $[M]^{+•}$, com m/z 300,0934 e m/z 300,0939, tendo erros de massas de 0,17 e 2 ppm e TIC na ordem de 10⁸ e 10⁷, respectivamente (**Figura 31(a-b)**). Além disso, em ambos os casos, sinais de fragmentos ($m/z < 300$), bem como sinais correspondentes a contaminações (m/z 391, 625 e 781), que aparecem aleatoriamente independente do gás nebulizador empregado. Espécies oxigenadas e nitrogenadas (m/z 314-317, **Tabela 13**) foram detectadas. Em contraste com os resultados observados com o uso de ar sintético e N₂, o He forneceu um espectro de massa APCI(+) com mínima fragmentação ou oxidação do analito. O coroneno foi identificado principalmente através de transferência de prótons, $[M+H]^+$, m/z 301,1011, com erro de massas de 0,13 ppm, e TIC na ordem de 10⁸ (**Figura 31c**).

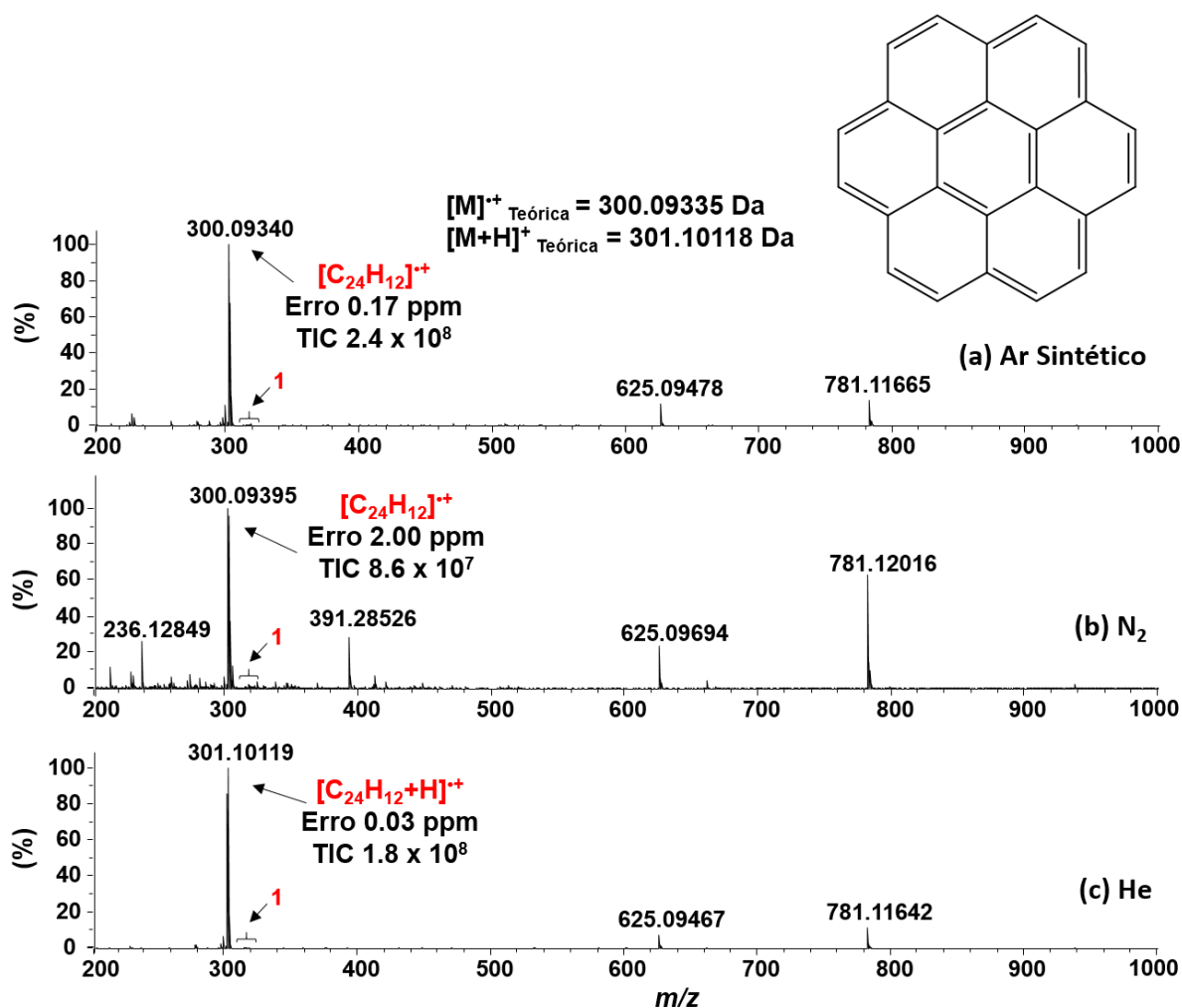


Figura 30. Espectros de massas obtidos por APCI(+)-FT-ICR do coroneno usando diferentes tipos de gases nebulizadores: **(a)** ar sintético, **(b)** N₂, **(c)** He. O número 1 (destacado em vermelho) indica a região de m/z 314-317 onde as espécies oxigenadas e nitrogenadas podem ser encontradas. Suas formulas moleculares estão resumidas na **Tabela 13**.

Um comportamento similar foi também observado para os outros dois padrões estudados, benz[a]antraceno e *N,N'*-bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida), **Figuras 31 e 32**, respectivamente, onde o gás He fornece espectros de APCI(+)-MS com menor intensidade de interferentes (m/z 285, 290, 505, 625, 661, e 781, **Figuras 31-32**), e com mínima fragmentação quando comparado com o gás N₂ (m/z 265, **Figura 32(c)**). Já o ar sintético, para esses dois analitos, apresenta uma eficiência de ionização (relação sinal-ruído) similar ao He, sendo que nenhum sinal de impureza é detectado para o padrão de benz[a]antraceno, **Figura 31**. Adicionalmente, em todos os casos, o padrão de benz[a]antraceno, **Figura 31**, é

majoritariamente detectado como íon molecular (M^{*+} , $M = C_{18}H_{12}$, m/z 228,0935, e erro $\leq 0,66$ ppm) enquanto que o *N,N'*-bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida), é identificado como molécula protonada, ($[M + H]^+$, onde $M = C_{34}H_{30}N_2O_4$, m/z 531,2283, erro < 1 ppm), **Figura 32**. Finalmente, espécies nitrogenadas e oxigenadas foram também observadas com IR $< 5\%$ (m/z 242-245, **Tabela 14**, e m/z 544-547, **Tabela 15**).

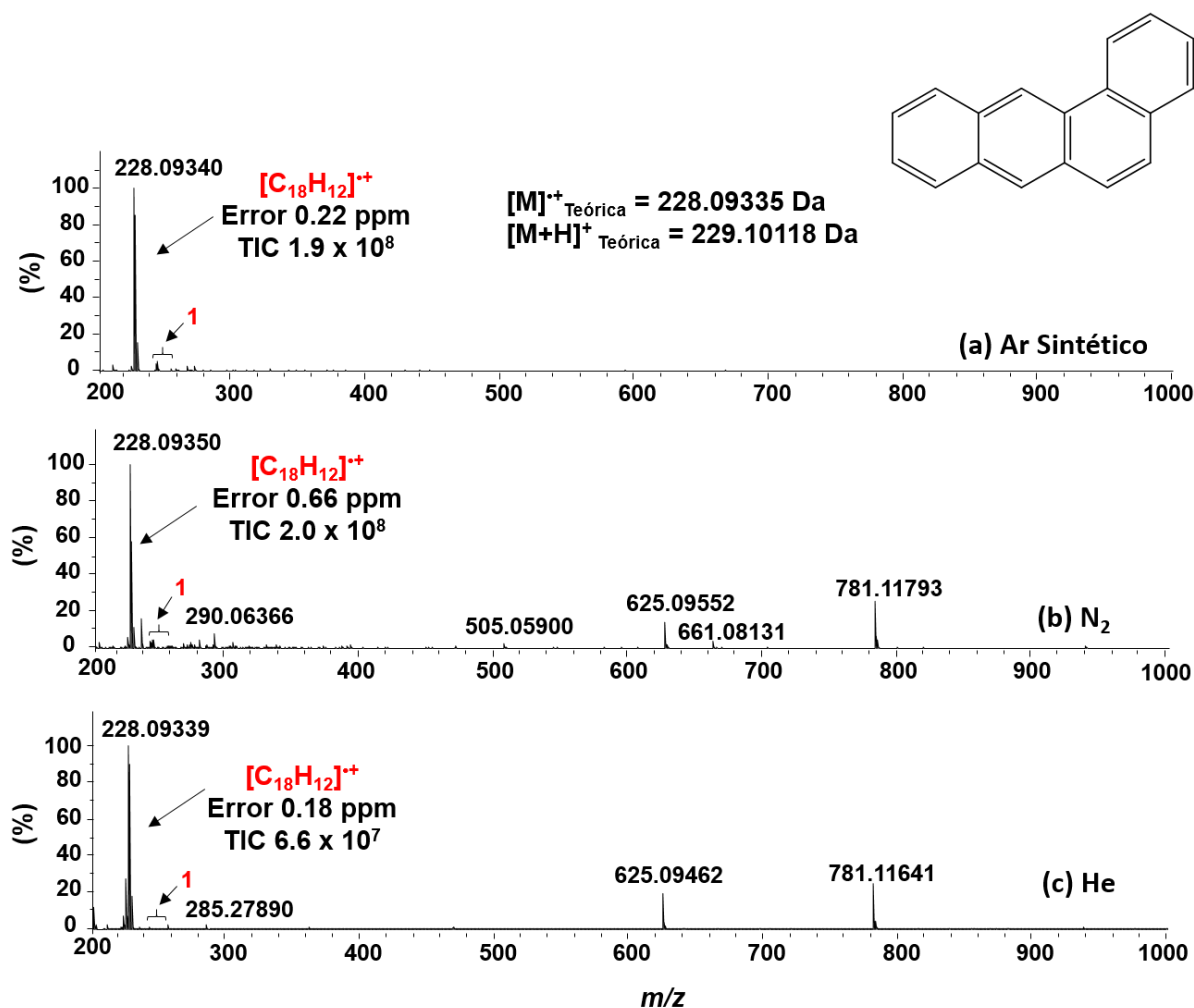


Figura 31. Espectros de massas obtidos por APCI(+)FT-ICR do benz[a]antraceno usando diferentes tipos de gases nebulizadores: **(a)** ar sintético, **(b)** N₂, **(c)** He. O número 1 (destacado em vermelho) indica a região de m/z 242-245 onde as espécies oxigenadas e nitrogenadas podem ser encontradas. Suas formulas moleculares estão resumidas na **Tabela 14**.

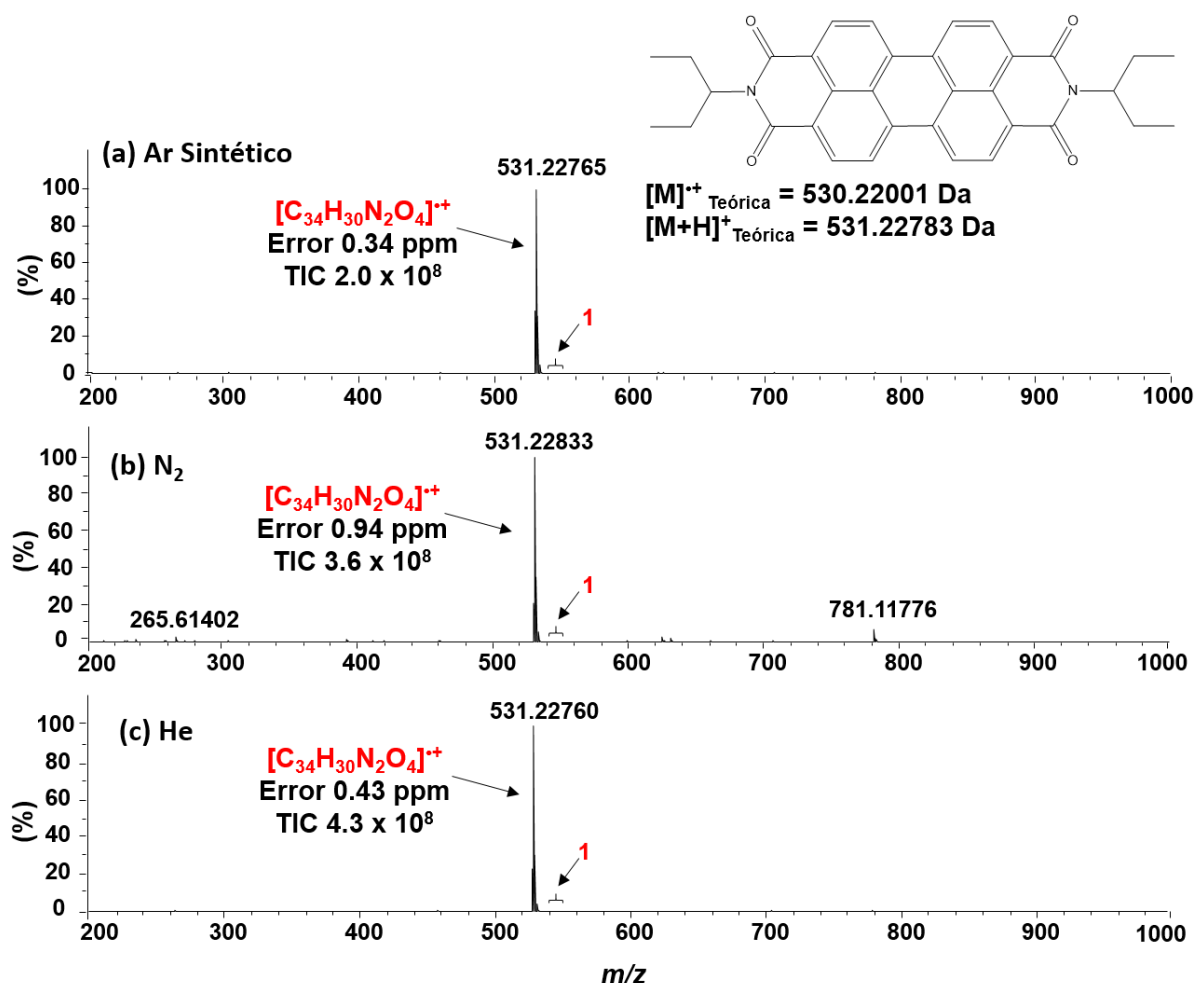


Figura 32. Espectros de massas obtidos por APCI(+)FT-ICR do *N,N'*-bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) usando diferentes tipos de gases nebulizadores: **(a)** ar sintético, **(b)** N₂, **(c)** He. O número 1 (destacado em vermelho) indica a região de m/z 544–547 onde as espécies oxigenadas e nitrogenadas podem ser encontradas. Suas formulas moleculares estão resumidas na **Tabela 15**.

A **Figura 33(a-c)** mostra uma ampliação da região de m/z 300-303 dos espectros de APCI(+) MS apresentados na **Figura 30(a-c)** referentes ao perfil isotópico do coroneno usando os três tipos de gases de nebulização. Essa ampliação enfatiza a importância de se trabalhar com altíssima resolução de massas, onde o FT-ICR MS consegue distinguir o perfil isotópico do coroneno entre as duas espécies iônicas detectadas, cátion-radical $[M]^+$ (espécies M = $[^{12}C_{24}H_{12}]^+$, m/z 300; M+1 = $[^{12}C_{23}^{13}C_1H_{12}]^+$, m/z 301; e M+2 = $[^{12}C_{22}^{13}C_2H_{12}]^+$, m/z 302), e a espécie protonada (M_1 = $[^{12}C_{24}H_{12}+H]^+$, m/z 301; e M_1+1 = $[^{12}C_{23}^{13}C_1H_{12}+H]^+$, m/z 302). Percebe-se que para os íons de m/z 301 e 302,

$[^{12}\text{C}_{23}^{13}\text{C}_1\text{H}_{12}]^{*+}$ e $[^{12}\text{C}_{24}\text{H}_{12}+\text{H}]^+$, bem como seus isótopos $[^{12}\text{C}_{22}^{13}\text{C}_2\text{H}_{12}]^{*+}$ e $[^{12}\text{C}_{23}^{13}\text{C}_1\text{H}_{12}+\text{H}]^+$, respectivamente, são resolvidos com uma diferença de defeito de massa de 4,4 mDa a uma resolução de 400.000. Em todos os casos, os erros de massas dos sinais detectados foram sempre menores do que 2 ppm.

De modo semelhante, a **Figura 34** mostra uma ampliação da região m/z 228-230 dos espectros da **Figura 31** para o padrão de benz[a]antraceno, onde o perfil isotopológico do padrão de benz[a]antraceno é resolvido para os íons de m/z 229 (espécies $M + 1 = [^{12}\text{C}_{17}^{13}\text{C}_1\text{H}_{12}]^{*+}$ e $M_1 = [^{12}\text{C}_{18}\text{H}_{12} + \text{H}]^+$), e m/z 230 (espécies $M + 2 = [^{12}\text{C}_{16}^{13}\text{C}_2\text{H}_{12}]^{*+}$ e $M_1 + 1 = [^{12}\text{C}_{17}^{13}\text{C}_1\text{H}_{12} + \text{H}]^+$), com diferença de defeitos de massas de 4,4 mDa. Um comportamento similar é observado para o padrão *N,N'*-bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida), **Figura 35**.

De acordo com os resultados da **Figuras 33-35**, os gases ar sintético e He apresentaram melhor precisão de massa na detecção dos três padrões de CA estudados. A faixa de exatidão de massa para coroneno, benz[a]antraceno e *N,N'*-bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) e seu perfil isotopológico são apresentados na **Tabela 12**.

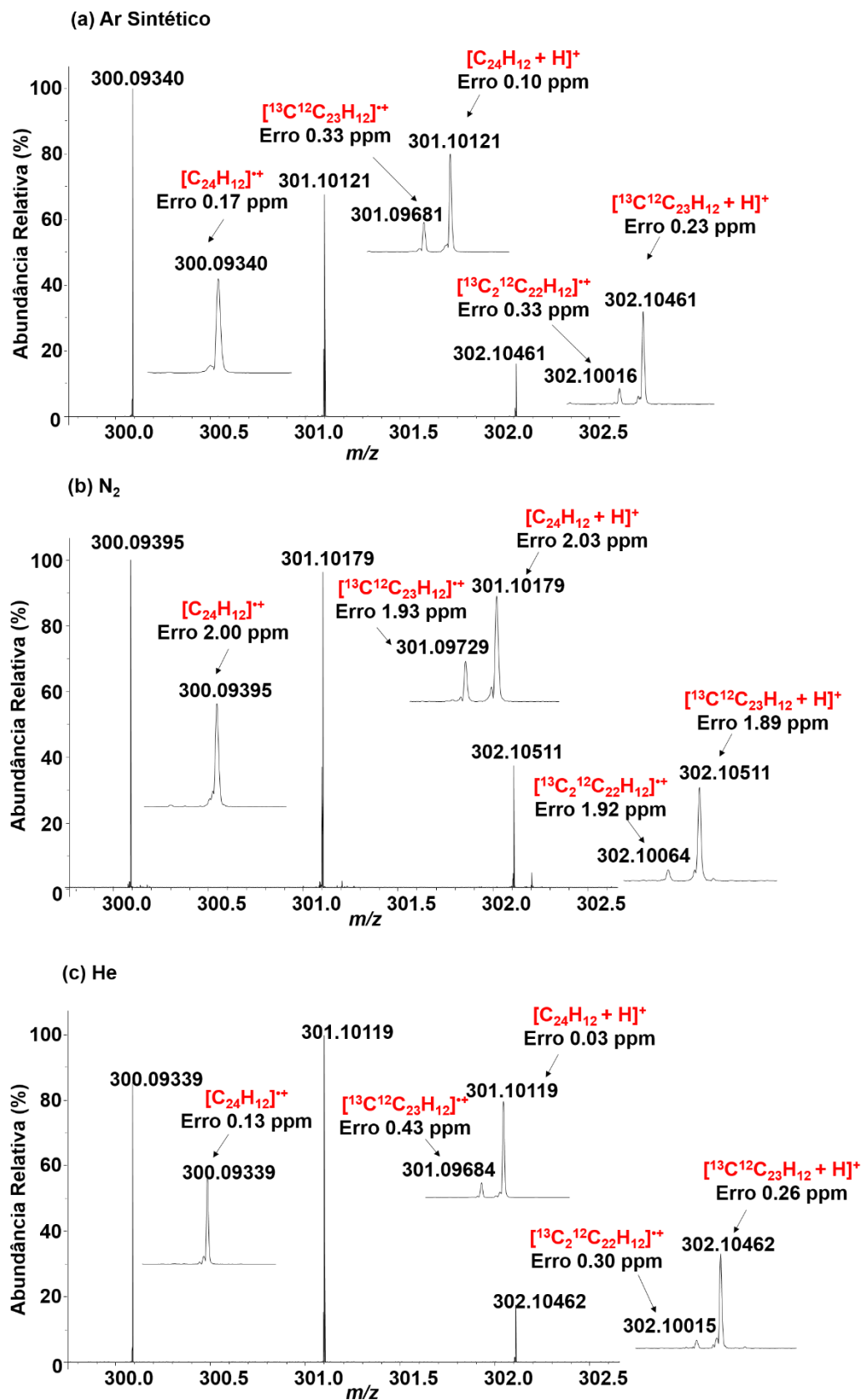


Figura 33. Expansão da região entre m/z 300-303 dos espectros de massas APCI(+) (Fig. 30) para o coroneno usando três diferentes gases nebulizadores: ar sintético (a), N₂ (b) e He (c).

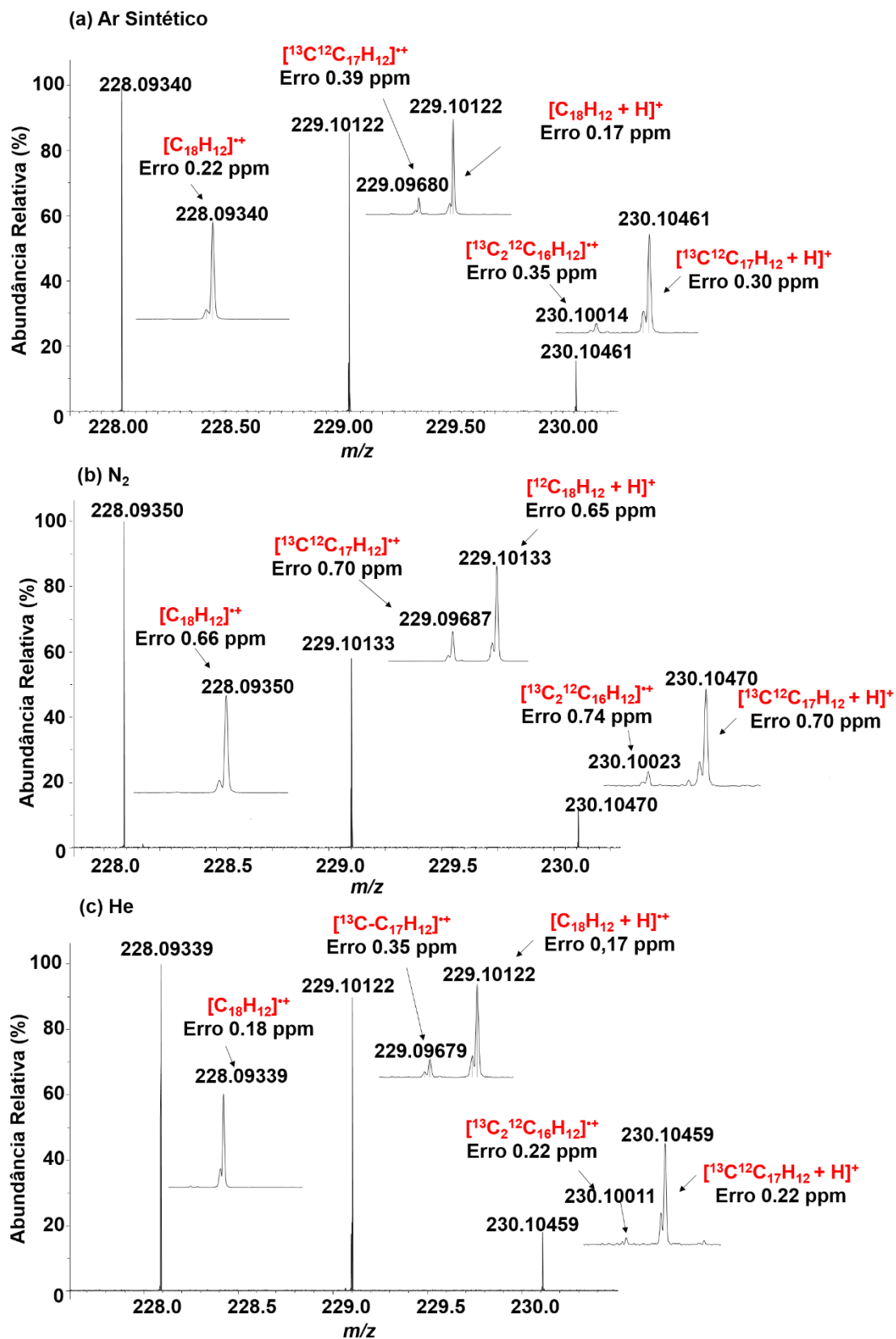


Figura 34. Expansão da região entre m/z 227-231 dos espectros de massas APCI(+) (Fig. 31) para o benz[a]antraceno usando três diferentes gases nebulizadores: ar sintético (a), N₂ (b) e He (c).

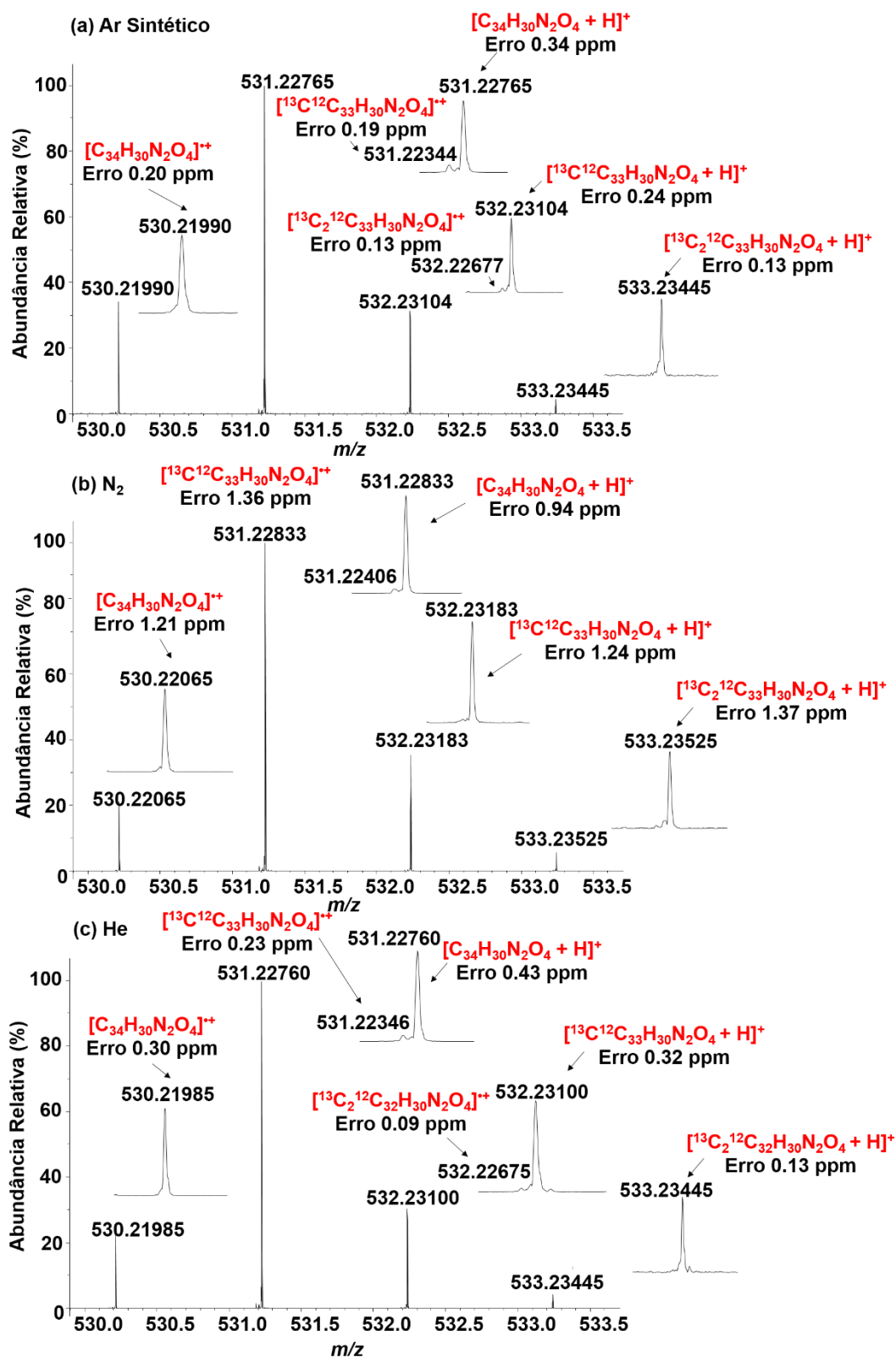


Figura 35. Expansão da região entre m/z 530-534 dos espectros de massas APCI(+) (Fig. 32) para o *N,N'*-bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) usando três diferentes gases nebulizadores: ar sintético (a), N₂ (b) e He (c).

A **Figura 36** mostra um histograma das intensidades relativas de todas as espécies iônicas detectadas bem como o perfil isotópico referentes aos padrões de PAHs das **Figuras 33-35** em função dos diferentes tipos de gases nebulizadores. Uma explicação razoável de como o íon reagente promove a ionização do analito pode ser encontrada nos dados de basicidade em fase gasosa (GB) ou de afinidade protônica. A GB foi previamente calculado para coroneno e benzantraceno (836,8 e 841,0 kJ mol⁻¹).¹²¹ O padrão *N,N'*-bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) não possui os valores de GB descritos na literatura, mas tem uma estrutura semelhante ao perileno, que possui um GB de 859,4 KJ mol⁻¹.¹²¹ Esse valor é superior ao obtido para outros compostos. Além disso, *N,N'*-bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) tem uma estrutura de heteroátomo protonável, o que o torna ainda mais suscetível à formação de moléculas protonadas, [M + H]⁺. Este resultado foi experimentalmente confirmado, pois *N,N'*-bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) apresentou maior abundância de espécies protonadas, independentemente do tipo de gás utilizado. Comparando os efeitos do gás nebulizador sobre os valores de abundância relativa das espécies detectadas para coroneno e benzantraceno, o He favoreceu a ionização pelo mecanismo de transferência de prótons, [M + H]⁺, em que a abundância relativa foi consideravelmente alta para as seguintes espécies: [¹²C₂₄H₁₂ + H]⁺, [¹²C₁₈H₁₂ + H]⁺ e [¹³C₁¹²C₁₇H₁₂ + H]⁺ (**Figura 36(a-b)**). Por outro lado, os gases nebulizadores ar sintético e N₂ favoreceram a detecção das PAHs por ambos os mecanismos de ionização de Penning (M⁺⁺) e protonação ([M + H]⁺).

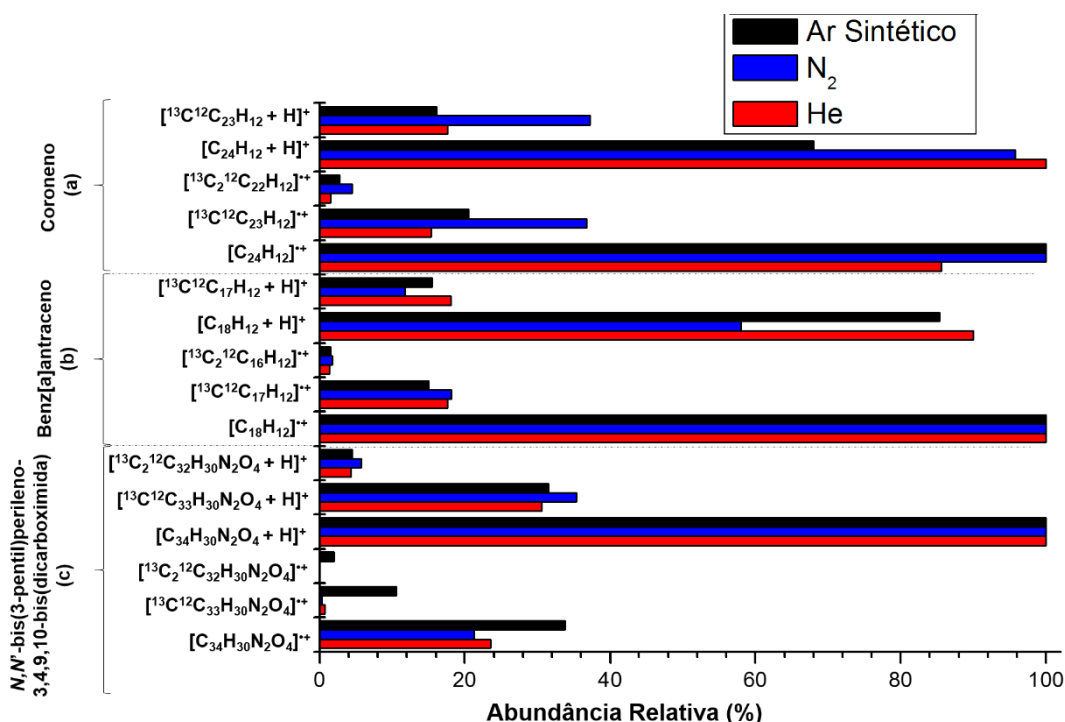


Figura 36. Abundância relativa do perfil isotopológico (M, M+1, e M+2) para (M⁺⁺) das espécies ([M]⁺⁺) e [M+H]⁺ atribuídos aos padrões de HC em função dos diferentes gases nebulizadores (ar sintético, N₂ e He): **(a)** coroneno, **(b)** benz[a]antraceno e **(c)** N,N'-bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida).

4.2.3. Formação de espécies nitrogenadas e oxigenadas

O ar sintético é uma mistura de O₂ e N₂ (20:80 % v/v). Devido ao seu maior conteúdo de N₂, esperava-se um desempenho de ionização similar ao N₂. Surpreendentemente, o ar sintético apresentou um desempenho superior ao N₂, com melhor precisão de massa, menor supressão de matriz e maior relação sinal-ruído do que o gás N₂. Este melhor desempenho pode ser atribuído à capacidade de ionização do O₂ nas moléculas HCs e PAHs. Nyadong *et al.*⁹⁹ estudaram a ionização de misturas de HC saturados usando o O₂ como gás carregador/reagente pela fonte AP/LIAD-CI. Uma maior sensibilidade foi observada para o O₂ na ordem de 2,5 vezes em comparação com o N₂. Este comportamento parece estar associado à fácil ionização do O₂ (EI: 12,1 eV). Podemos também atribuir esse comportamento à alta eletronegatividade e ao poder oxidante do O₂, o que pode explicar o uso de baixos valores de descarga corona na ionização de PAHs (**Tabela 4**).

Por outro lado, embora o He seja menos reativo, apresenta alto potencial de

ionização (24,6 eV) e alto volume de expansão (velocidade do som = 972 m.s^{-1} e 20°C). A formação do seu estado metaestável (He^*) é energeticamente e cineticamente favorecida na ionização de moléculas de solvente, tornando assim a ionização de HCs e PAHs mais eficiente. Na literatura, esse excesso de energia tem sido associado com a possível fragmentação de $[\text{M-alquil}]^+$, onde $\text{M} = \text{HC}$.⁹⁴ Entretanto, para os padrões PAHs e HCs, uma redução de produtos de fragmentação e espécies oxidativas foi observada quando He foi usado como nebulizador de gás. O aumento da TIC e sua relação sinal/ruído comprova o maior poder ionizante do He comparado com os outros gases estudados.

As **Tabelas 9-11** e **Tabelas 13-15** resumem as fórmulas moleculares dos íons detectados, o m/z teórico e experimental, a precisão da massa (em ppm), e os valores absolutos e percentuais das TIC dos padrões HCs e PAHs como função do tipo de gás nebulizador aplicado. Em todos os casos, as espécies nitrogenadas e oxigenadas de $[(\text{M}+\text{H}) + \text{O}_x]^+$, $[(\text{M}+\text{H}) + \text{N}_y]^+$, $[(\text{MH}) + \text{O}_x]^+$, $[(\text{MH}) + \text{N}_y]^+$, $[\text{M} + \text{O}_x]^{*+}$ e $[\text{M} + \text{N}_y]^{*+}$ foram identificadas. Nyadong *et al.*⁹⁹ examinaram HC saturados e detectaram a formação de espécies oxigenadas. Esses autores sugeriram que essas espécies poderiam ser formadas devido à umidade presente no ambiente. Por outro lado, Jin *et al.*⁹³ não encontraram nenhuma correlação óbvia entre umidade e formação de adutos.

Note que moléculas oxigenadas e nitrogenadas foram formadas em todos os três tipos de gases nebulizadores usados neste estudo. Esta ocorrência pode ser atribuída as condições de ionização da fonte APCI(+), onde a descarga corona causou uma reação entre o gás de secagem (N_2), o isooctano, e o gás O_2 (atmosfera) proveniente da formação de as espécies heteroatômicas.⁹⁹ No entanto, as intensidades dessas espécies foram diferentes para cada gás ionizado usado (**Tabelas 9-11** e **Tabelas 13-15**). Para o He, estas espécies apareceram em baixa intensidade, enquanto para ar sintético e N_2 , a abundância de íons $[(\text{M}+\text{H})+\text{O}_x]^+$, $[(\text{M}+\text{H})+\text{N}_y]^+$, $[(\text{M}-\text{H})+\text{O}_x]^+$, $[(\text{M}-\text{H})+\text{N}_y]^+$, $[\text{M}+\text{O}_x]^{*+}$ ou $[\text{M}+\text{N}_y]^{*+}$ foi maior.

Tabela 13. Atribuição da fórmula molecular, erro de massa (em ppm), e m/z medido e teórico obtido a partir dos dados de APCI(+)-FT-ICR MS para moléculas de coroneno em função do gás nebulizador (ar sintético, N₂, e He).

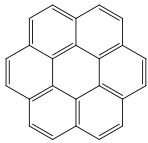
Gás	m/z medido	m/z teórico	Erro (ppm)	Íons	TIC	TIC (%)
Ar sintético	211,97836	-	-	-	-	1,18
	228,09343	-	-	-	-	6,51
	236,12820	-	-	-	-	0,98
	257,24762	-	-	-	-	3,00
	276,09347	-	-	-	-	2,89
	277,10130	-	-	-	-	1,63
	285,27889	-	-	-	-	2,26
	298,07782	-	-	-	-	11,82
	299,08120	-	-	[C ₂₄ H ₁₁] ⁺⁺	-	2,20
	300,09340	300,09335	0,17	[C ₂₄ H ₁₂] ⁺⁺	2,4x10 ⁸	100
	301,09681	301,09671	0,33	[¹³ C-C ₂₃ H ₁₂] ⁺⁺	5,0x10 ⁷	2,08
	301,10121	301,10118	0,10	[C ₂₄ H ₁₂ +H] ⁺⁺	1,6x10 ⁸	66,7
	302,10016	302,10006	0,33	[¹³ C ₂ -C ₂₂ H ₁₂] ⁺⁺	6,7x10 ⁶	2,79
	302,10461	302,10454	0,23	[¹³ C-C ₂₃ H ₁₂ +H] ⁺⁺	3,9x10 ⁷	16,3
	303,10346	303,10342	0,13	[¹³ C ₃ -C ₂₁ H ₁₂] ⁺⁺	5,9x10 ⁵	0,24
	303,10800	303,10789	0,36	[¹³ C ₂ -C ₂₂ H ₁₂ +H] ⁺⁺	5,6x10 ⁶	2,34
	304,11134	304,11124	0,33	[¹³ C ₃ -C ₂₁ H ₁₂ +H] ⁺⁺	5,8x10 ⁵	0,24
	314,10468	-	-	-	6,1x10 ⁵	0,25
	315,11247	-	-	-	4,2x10 ⁵	0,17
	316,08845	316,08827	0,57	[C ₂₄ H ₁₂ +O] ⁺⁺	1,2x10 ⁶	0,50
	317,09635	317,09609	0,82	[(C ₂₄ H ₁₂ +H)+O] ⁺	2,8x10 ⁶	1,17
Coroneno 	211,97856	-	-	-	-	12,1
	228,09369	-	-	-	-	9,37
	236,12849	-	-	-	-	26,4
	248,15051	-	-	-	-	3,53
	258,22544	-	-	-	-	5,93
	272,24115	-	-	-	-	8,03
	279,15959	-	-	-	-	6,15
	284,24115	-	-	-	-	3,68
	298,07829	-	-	-	-	6,19
	299,08162	-	-	[C ₂₄ H ₁₁] ⁺⁺	-	2,70
	300,09395	300,09335	2,00	[C ₂₄ H ₁₂] ⁺⁺	8,6x10 ⁷	100
	301,09729	301,09671	1,93	[¹³ C-C ₂₃ H ₁₂] ⁺⁺	3,2x10 ⁷	37,2
	301,10179	301,10118	2,03	[C ₂₄ H ₁₂ +H] ⁺⁺	8,3x10 ⁷	96,5
	302,10064	302,10006	1,92	[¹³ C ₂ -C ₂₂ H ₁₂] ⁺⁺	3,9x10 ⁶	4,53
	302,10511	302,10454	1,89	[¹³ C-C ₂₃ H ₁₂ +H] ⁺⁺	3,2x10 ⁷	37,2
	303,10243	303,10342	3,27	[¹³ C ₃ -C ₂₁ H ₁₂] ⁺⁺	7,6x10 ⁵	0,88
	303,10845	303,10789	1,85	[¹³ C ₂ -C ₂₂ H ₁₂ +H] ⁺⁺	4,4x10 ⁶	5,12
	304,12279	-	-	-	1,1x10 ⁶	1,28
	314,09703	314,09643	1,91	[C ₂₄ H ₁₂ +N] ⁺⁺	9,1x10 ⁵	1,06
	315,10491	315,10425	2,09	[(C ₂₄ H ₁₂ +H)+N] ⁺	5,5x10 ⁵	0,64
	316,08893	316,08827	2,09	[C ₂₄ H ₁₂ +O] ⁺⁺	1,2x10 ⁶	1,40
	317,09673	317,09609	2,02	[(C ₂₄ H ₁₂ +H)+O] ⁺	1,9 x10 ⁶	2,21
He	211,97835	-	-	-	-	0,83
	228,09344	-	-	-	-	1,04
	236,12819	-	-	-	-	0,46
	257,24760	-	-	-	-	0,40
	277,10124	-	-	-	-	2,08
	285,27888	-	-	-	-	0,37
	298,07782	-	-	-	-	6,48
	299,08120	-	-	[C ₂₄ H ₁₁] ⁺⁺	-	1,50
	300,09339	300,09335	0,13	[C ₂₄ H ₁₂] ⁺⁺	1,6x10 ⁸	84,2
	301,09684	301,09671	0,43	[¹³ C-C ₂₃ H ₁₂] ⁺⁺	2,9x10 ⁷	15,3
	301,10119	301,10118	0,03	[C ₂₄ H ₁₂ +H] ⁺⁺	1,9x10 ⁸	100
	302,10015	302,10006	0,30	[¹³ C ₂ -C ₂₂ H ₁₂] ⁺⁺	2,9x10 ⁶	1,53
	302,10462	302,10454	0,26	[¹³ C-C ₂₃ H ₁₂ +H] ⁺⁺	3,3x10 ⁷	17,4
	303,08049	303,10342	-	-	1,6x10 ⁶	0,84
	303,10794	303,10789	0,16	[¹³ C ₂ -C ₂₂ H ₁₂ +H] ⁺⁺	3,6x10 ⁶	1,89
	304,11130	304,11124	0,20	[¹³ C ₃ -C ₂₁ H ₁₂ +H] ⁺⁺	4,4x10 ⁵	0,25
	314,09653	314,09643	0,32	[C ₂₄ H ₁₂ +N] ⁺⁺	4,7x10 ⁵	0,24
	315,11701	315,10425	-	-	1,6x10 ⁶	0,84
	316,08838	316,08827	0,35	[C ₂₄ H ₁₂ +O] ⁺⁺	5,0x10 ⁵	0,26
	317,09635	317,09609	0,82	[(C ₂₄ H ₁₂ +H)+O] ⁺	1,3x10 ⁶	0,68

Tabela 14. Atribuição da formula molecular, erro de massa (em ppm), e m/z medido e teórico obtido a partir dos dados de APCI(+)-FT-ICR MS para moléculas de benz[a]antraceno em função do gás nebulizador (ar sintético, N₂, e He).

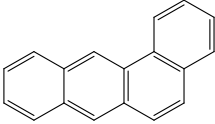
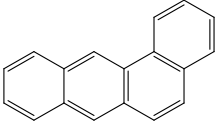
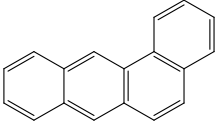
Gás		m/z medido	m/z teórico	Erro (ppm)	Íons	TIC	TIC (%)
Ar sintético		205,08568	-	-	-	-	0,53
		211,97835	-	-	-	-	3,72
		212,98167	-	-	-	-	0,57
		213,97414	-	-	-	-	0,67
		215,08561	-	-	-	-	0,67
		224,06166	-	-	-	-	0,43
		225,06991	-	-	-	-	0,31
		226,07779	-	-	-	-	2,74
		227,08561	-	-	[C ₁₈ H ₁₁] ⁺⁺	-	0,99
		228,09340	228,09335	0,22	[C ₁₈ H ₁₂] ⁺⁺	1,9x10 ⁸	100
		229,09680	229,09671	0,39	[¹³ C-C ₁₇ H ₁₂] ⁺⁺	2,9 x10 ⁷	15,0
		229,10122	229,10118	0,17	[C ₁₈ H ₁₂ +H] ⁺⁺	1,6x10 ⁸	85,5
		230,10014	230,10006	0,35	[¹³ C ₂ -C ₁₆ H ₁₂] ⁺⁺	2,9 x10 ⁶	1,54
		230,10461	230,10454	0,30	[¹³ C-C ₁₇ H ₁₂ +H] ⁺	3,0x10 ⁷	15,6
		231,10799	231,10789	0,43	[¹³ C ₂ -C ₁₆ H ₁₂ +H] ⁺	3,0x10 ⁶	1,58
		-	242,09643	-	[C ₁₈ H ₁₂ +N] ⁺⁺	-	-
		243,08057	243,08044	0,53	[C ₁₈ H ₁₁ +O] ⁺⁺	1,9x10 ⁶	0,97
		-	243,10425	-	[(C ₁₈ H ₁₂ +H)+N] ⁺	-	-
		244,08837	244,08827	0,41	[C ₁₈ H ₁₂ +O] ⁺⁺	7,8x10 ⁶	4,09
		245,09622	245,09609	0,53	[(C ₁₈ H ₁₂ +H)+O] ⁺	1,0x10 ⁷	5,46
N ₂		205,08605	-	-	-	-	3,14
		211,97841	-	-	-	-	0,73
		213,97414	-	-	-	-	0,67
		215,08568	-	-	-	-	1,32
		224,06222	-	-	-	-	1,41
		225,23270	-	-	-	-	0,51
		226,07787	-	-	-	-	5,99
		227,08568	-	-	[C ₁₈ H ₁₁] ⁺⁺	-	1,74
		228,09350	228,09335	0,66	[C ₁₈ H ₁₂] ⁺⁺	2,0x10 ⁸	100
		229,09687	229,09671	0,70	[¹³ C-C ₁₇ H ₁₂] ⁺⁺	3,7x10 ⁷	18,3
		229,10133	229,10118	0,65	[C ₁₈ H ₁₂ +H] ⁺⁺	1,2x10 ⁸	58,1
		230,10023	230,10006	0,74	[¹³ C ₂ -C ₁₆ H ₁₂] ⁺⁺	3,6x10 ⁶	1,77
		230,10470	230,10454	0,70	[¹³ C-C ₁₇ H ₁₂ +H] ⁺	2,4x10 ⁷	11,8
		231,10805	231,10789	0,69	[¹³ C ₂ -C ₁₆ H ₁₂ +H] ⁺	2,4x10 ⁶	1,20
		242,09663	242,09643	0,83	[C ₁₈ H ₁₂ +N] ⁺⁺	8,5x10 ⁶	4,20
		243,08065	243,08044	0,86	[C ₁₈ H ₁₁ +O] ⁺⁺	6,8x10 ⁶	3,34
		243,10445	243,10425	0,82	[(C ₁₈ H ₁₂ +H)+N] ⁺	2,7x10 ⁶	1,28
		244,08843	244,08827	0,66	[C ₁₈ H ₁₂ +O] ⁺⁺	3,2x10 ⁵	0,48
		245,09628	245,09609	0,78	[(C ₁₈ H ₁₂ +H)+O] ⁺	9,3x10 ⁶	4,58
He		204,22508	-	-	-	-	2,65
		211,97834	-	-	-	-	1,79
		215,08563	-	-	-	-	0,82
		224,06212	-	-	-	-	7,77
		225,06994	-	-	-	-	2,47
		226,07778	-	-	-	-	27,6
		227,08558	-	-	[C ₁₈ H ₁₁] ⁺⁺	-	7,19
		228,09339	228,09335	0,18	[C ₁₈ H ₁₂] ⁺⁺	6,6x10 ⁷	100
		229,09679	229,09671	0,35	[¹³ C-C ₁₇ H ₁₂] ⁺⁺	1,2x10 ⁷	17,5
		229,10122	229,10118	0,17	[C ₁₈ H ₁₂ +H] ⁺⁺	6,0x10 ⁷	90,1
		230,10011	230,10006	0,22	[¹³ C ₂ -C ₁₆ H ₁₂] ⁺⁺	9,1x10 ⁵	1,36
		230,10459	230,10454	0,22	[¹³ C-C ₁₇ H ₁₂ +H] ⁺	1,2x10 ⁷	18,1
		231,10797	231,10789	0,35	[¹³ C ₂ -C ₁₆ H ₁₂ +H] ⁺	9,8x10 ⁵	1,48
		-	242,09643	0,22	[C ₁₈ H ₁₂ +N] ⁺⁺	-	-
		243,08060	243,08044	0,39	[C ₁₈ H ₁₁ +O] ⁺⁺	1,0x10 ⁶	1,51
		243,10419	243,10425	0,17	[(C ₁₈ H ₁₂ +H)+N] ⁺	2,6x10 ⁵	0,38
		244,08844	244,08827	0,35	[C ₁₈ H ₁₂ +O] ⁺⁺	9,0x10 ⁶	4,44
		245,09620	245,09609	0,30	[(C ₁₈ H ₁₂ +H)+O] ⁺	6,7x10 ⁵	0,99

Tabela 15. Atribuição da formula molecular, erro de massa (em ppm), e m/z medido e teórico obtido a partir dos dados de APCI(+)-FT-ICR MS para moléculas de N,N' -Bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) em função do gás nebulizador (ar sintético, N_2 , e He).

	Gás	m/z medido	m/z teórico	Erro (ppm)	Íons	TIC	TIC (%)
N,N'-Bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida)	Ar Sintético	265,61379	-	-	-	-	0,48
		303,20399	-	-	-	-	0,57
		390,06354	-	-	-	-	0,29
		460,14174	-	-	-	-	0,47
		503,23293	-	-	-	-	0,19
		530,21990	530,22001	0,21	$[C_{34}H_{30}N_2O_4]^{++}$	$6,9 \times 10^7$	34,1
		531,22344	531,22334	0,19	$[^{13}C-C_{33}H_{30}N_2O_4]^{++}$	$2,2 \times 10^7$	10,6
		531,22735	531,22783	0,90	$[C_{34}H_{30}N_2O_4+H]^{++}$	$2,1 \times 10^8$	100
		532,22677	532,22670	0,13	$[^{13}C_2-C_{32}H_{30}N_2O_4]^{++}$	$4,0 \times 10^6$	1,96
		532,23104	532,23117	0,24	$[^{13}C-C_{33}H_{30}N_2O_4+H]^+$	$6,5 \times 10^7$	31,4
		533,22804	533,23007	3,81	$[^{13}C_3-C_{31}H_{30}N_2O_4]^{++}$	$4,3 \times 10^5$	0,21
		533,23445	533,23452	0,13	$[^{13}C_2-C_{32}H_{30}N_2O_4+H]^+$	$9,2 \times 10^6$	4,49
		534,23789	534,23789	0,00	$[^{13}C_3-C_{31}H_{30}N_2O_4+H]^+$	$1,4 \times 10^6$	0,68
		-	544,22308	-	$[C_{34}H_{30}N_2O_4+N]^{++}$	-	-
		-	547,22275	-	$[(C_{34}H_{30}N_2O_4+H)+O]^+$	-	-
	N_2	265,61737	-	-	-	-	0,51
		348,12188	-	-	-	-	0,20
		375,97088	-	-	-	-	0,29
		391,28464	-	-	-	-	1,53
		460,14226	-	-	-	-	0,52
		479,48284	-	-	-	-	0,23
		530,22065	530,22001	1,21	$[C_{34}H_{30}N_2O_4]^{++}$	$9,1 \times 10^7$	21,2
		531,22406	531,22334	1,36	$[^{13}C-C_{33}H_{30}N_2O_4]^{++}$	$2,0 \times 10^7$	4,56
		531,22833	531,22783	0,94	$[C_{34}H_{30}N_2O_4+H]^{++}$	$4,3 \times 10^8$	100
		-	532,22670	-	$[^{13}C_2-C_{32}H_{30}N_2O_4]^{++}$	-	-
		532,23183	532,23117	1,24	$[^{13}C-C_{33}H_{30}N_2O_4+H]^+$	$1,5 \times 10^8$	35,3
		533,22917	533,23007	1,69	$[^{13}C_3-C_{31}H_{30}N_2O_4]^{++}$	$9,9 \times 10^5$	0,23
		533,23525	533,23452	1,37	$[^{13}C_2-C_{32}H_{30}N_2O_4+H]^+$	$2,5 \times 10^7$	5,63
		534,23862	534,23789	1,37	$[^{13}C_3-C_{31}H_{30}N_2O_4+H]^+$	$2,6 \times 10^6$	0,60
		544,22373	544,22308	1,19	$[C_{34}H_{30}N_2O_4+N]^{++}$	$5,8 \times 10^5$	0,14
		547,22340	547,22275	1,19	$[(C_{34}H_{30}N_2O_4+H)+O]^+$	$6,7 \times 10^5$	0,16
	He	265,61402	-	-	-	-	2,56
		304,21291	-	-	-	-	0,49
		390,06350	-	-	-	-	0,17
		460,14185	-	-	-	-	0,42
		503,23283	-	-	$C_{33}H_{31}N_2O_3$	-	0,19
		530,21985	530,22001	0,30	$[C_{34}H_{30}N_2O_4]^{++}$	$8,4 \times 10^7$	23,4
		531,22346	531,22334	0,23	$[^{13}C-C_{33}H_{30}N_2O_4]^{++}$	$2,4 \times 10^7$	6,66
		531,22760	531,22783	0,43	$[C_{34}H_{30}N_2O_4+H]^{++}$	$3,6 \times 10^8$	100
		532,22675	532,22670	0,09	$[^{13}C_2-C_{32}H_{30}N_2O_4]^{++}$	$4,5 \times 10^6$	1,25
		532,23100	532,23117	0,32	$[^{13}C-C_{33}H_{30}N_2O_4+H]^+$	$1,1 \times 10^8$	30,4
		533,22823	-	-	-	-	-
		533,23445	533,23452	0,13	$[^{13}C_2-C_{32}H_{30}N_2O_4+H]^+$	$1,5 \times 10^7$	4,30
		534,23777	534,23789	0,22	$[^{13}C_3-C_{31}H_{30}N_2O_4+H]^+$	$1,9 \times 10^6$	0,54
		-	544,22308	-	$[C_{34}H_{30}N_2O_4+N]^{++}$	-	-
		547,22281	547,22275	0,11	$[(C_{34}H_{30}N_2O_4+H)+O]^+$	$5,8 \times 10^5$	0,16



4.2.4. Parafinas

O efeito do gás nebulizador na fonte APCI(+) também foi testado para avaliar a eficiência de ionização de três amostras de parafinas (um padrão analítico usado na calibração de equipamentos de GC-FID e duas frações de HC saturados, SA1 e SA2). **Figura 37 (a-c)** ilustram os espectros de massa APCI(+)FT-ICR MS para o padrão de parafina sintética. Os espectros de MS mostraram perfis com ampla faixa de massa, com m/z 200-1400, e valores de M_w centrados em aproximadamente 808, 785 e 739 Da para ar sintético, N_2 e He, respectivamente. O padrão de parafina é composto por uma mistura de HCs saturados contendo um perfil Gaussiano bimodal, que é formado por duas distribuições NC de C_5 - C_{28} e C_{30} - C_{120} . Os sinais detectados foram atribuídos às espécies $[M-H]^+$. Além das duas distribuições Gaussianas, uma terceira foi detectado sobrepondo os sinais de HCs em C_{30} - C_{120} na região de m/z 450–1200. A distribuição foi composta por moléculas de HC ligadas a átomos de O ou N, como as espécies $[C_{48}H_{98}O-H]^+$ com DBE = 0 e m/z 689.7554. Um comportamento semelhante foi observado nos padrões da PAHs e HCs, analisados anteriormente.^{93,99} Essas espécies podem ser melhor representadas como o cátion $[(C_{48}H_{98}-H)+O]^+$. Este resultado explica a presença das classes O1 e O2 no diagrama de classes (**Figura 37(d)**) ao usar ar sintético ou N_2 como gás nebulizador.

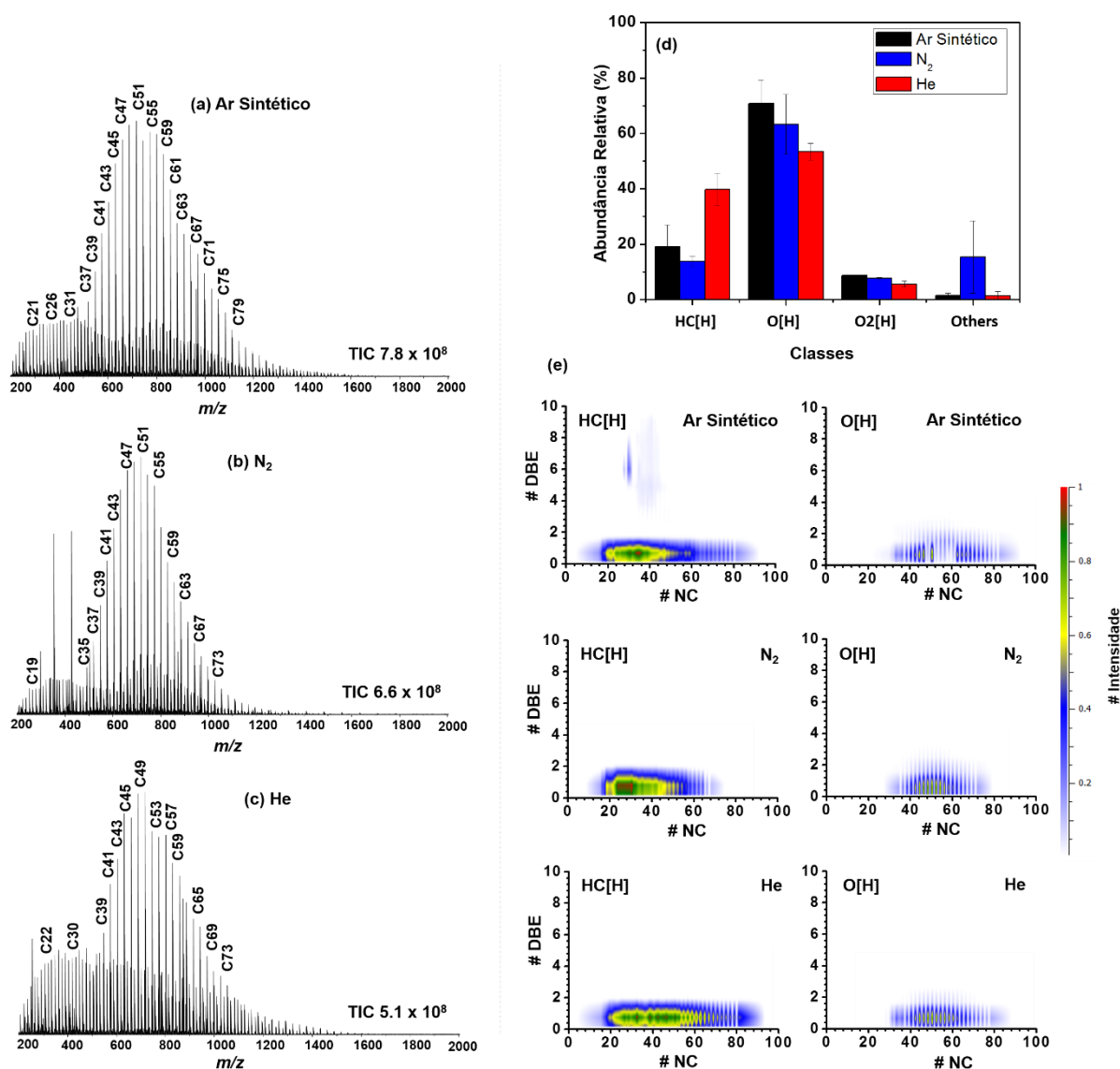


Figura 37. Espectros de massas de FT-ICR do padrão de parafina sintética usando três diferentes gases nebulizadores na fonte de APCI(+): **(a)** ar sintético, **(b)** N₂, **(c)** He, **(d)** diagrama de classes, **(e)** gráfico de DBE vs. NC para as classes HC[H] e O[H].

DBE zero representa a molécula HC linear saturada, isto é, *n*-parafinas, ramificadas ou iso-parafinas. Cicloparafinas podem também estar presentes nas frações de HC saturados extraídas de óleo cru, mas estes compostos possuem DBE > 0.

Os diagramas de DBE *versus* NC (**Figura 37(e)**) do padrão de parafina (C₅-

C₁₂₀) mostram DBEs com valores na maioria entre 0 e 2. Estes DBEs indicaram que HCs saturados e cíclicos foram ionizados. O ar sintético e He ionizaram preferencialmente moléculas com NC de C₅-C₉₅, e N₂ ionizou preferencialmente HCs com NC de C₁₀-C₇₅.

Os espectros de massa APCI(+) para a fração SA1 mostraram perfis amplos de m/z 200–1600 para ar sintético e m/z 200–1400 para N₂ e He (**Fig. 38(a-c)**). Os valores de M_w foram 817, 699 e 673 Da, respectivamente, indicando o aumento em M_w na seguinte ordem: He < N₂ < ar sintético. O diagrama de classes da fração SA1 (**Figura 38d**) revelou que os HCs foram ionizados preferencialmente por transferência de elétrons ($[M]^{+•}$), podendo estar associados a classes heteroatômicas (NO₂ e O₂) principalmente quando o N₂ foi utilizado. A classe HC[H], representada pelas espécies $[M-H]^+$, foi mais abundante na presença de He e ar sintético (**Figura 38(d)**). O gráfico DBE *versus* NC para a classe HC[H] da fração SA1 (**Figura 38(a-b)**) mostrou uma distribuição DBE similar para todos os gases de ionização estudados (DBE: 2–16 para ar sintético, DBE: 3–15 para N₂, e DBE: 2–16 para He), conforme ilustrado na **Figura 38(f)**. Como observado anteriormente nos resultados de ar sintético e He (**Figura 38(e)**), uma maior amplitude de distribuição NC de C₁₅-C₉₅ foi claramente observada no gráfico DBE *versus* NC em relação ao N₂ (C₂₀-C₈₅) (**Figura 38(a-c)**). Um resultado semelhante foi encontrado para a fração SA2 (**Figura 39**).

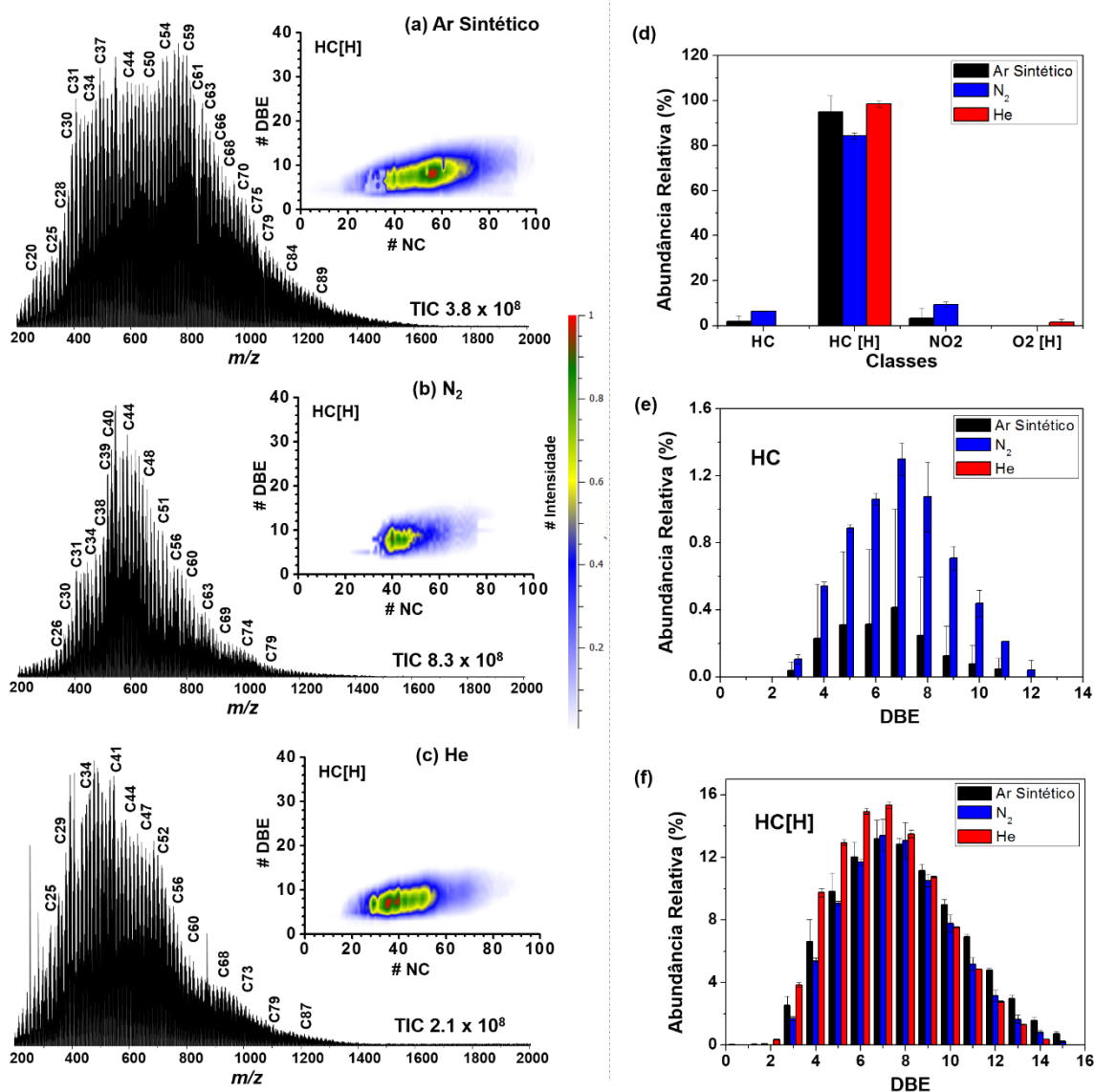


Figura 38. Espectro de massas de FT-ICR MS da fração de saturados SA1 usando três diferentes gases nebulizadores na fonte APCI(+): **(a)** ar sintético, **(b)** N₂, **(c)** He, **(d)** gráficos da classe, e **(e)–(f)** diagrama de Classes DBE vs. Intensidade HC e HC[H].

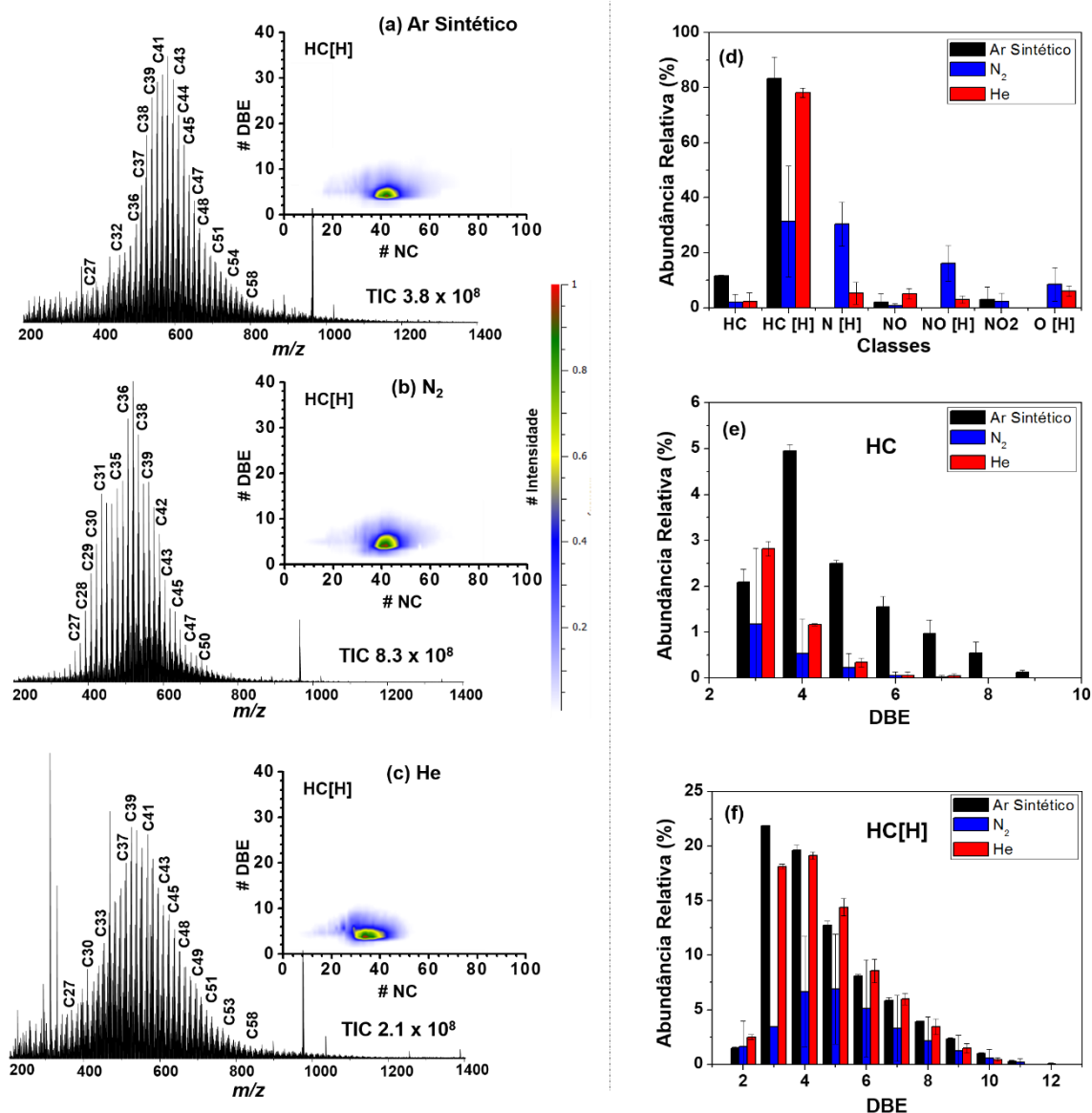


Figura 39. Espectro de massas de FT-ICR da fração de saturados SA₂ usando diferentes gases nebulizadores na fonte APCI(+): **(a)** ar sintético; **(b)** N₂; **(c)** He; **(d)** diagrama de classes e; DBE vs intensidade, plots das classes **(e)** HC e **(f)** HC[H].

4.3. Estudo do efeito de Inibidores de Deposição de Parafinas sobre a Composição Química de Frações de Saturados por APCI(+)FT-ICR MS: Uma Correlação com os Testes de Dedo-Frio e Reologia

Nesta seção foram utilizadas quatro amostras de petróleos e cinco soluções testadas como inibidores de deposição de parafinas na tentativa de associar os resultados obtidos por testes de dedo-frio e reologia do óleo cru com as características das frações de saturados obtidas pelo método SAP dos respectivos óleos. Dois espectrômetros de massas de alta resolução (Q-Exactive Orbitrap MS e FT-ICR MS) e a cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolo (GCxGC/qMS) foram utilizadas nesta parte, considerando as metodologias já estudadas anteriormente.

4.3.1. Resultados de reologia e dedo-frio

A caracterização dos óleos quanto à densidade a 20 °C, °API, ponto de fluidez e teor de água são mostrados na **Tabela 16**. Nota-se que, neste trabalho, estão sendo usados petróleos médios e leves, com °API variando de 27,9 à 32,7. Estes óleos tem a tendência de apresentar relativa concentração de parafinas, pois em geral, quanto maior o °API de um petróleo, maior o seu teor de HCs saturados.¹²² Também é conhecido que petróleos parafínicos apresentam densidade inferior a 0,85 e altos valores de ponto de fluidez.¹²³ Os resultados mostrados na **Tabela 16** apresentam valores de densidade variando de 0,8572 a 0,8935. O ponto de fluidez variou de -18 a -3 °C, e o teor de água abaixo de 1 %.

Tabela 16. Resultados da caracterização dos petróleos (P1-P4).

Petróleo	Densidade (20 °C)	°API	Ponto de Fluidez (°C)	Teor de água (%)
P1	0.8678	30.7	-15	0.28
P2	0.8572	32.7	-18	0.43
P3	0.8589	32.4	-3	0.07
P4	0.8839	27.9	-15	0.25

Em 2005, Jennings e Weispfennig estudaram o efeito da temperatura e da tensão de cisalhamento. Segundo estes autores para ocorrer deposição parafínica nos ensaios de dedo-frio deve existir uma diferença de temperatura entre o petróleo bruto e a superfície de deposição. Além disso, o aumento desse gradiente de temperatura provoca um aumento da força motriz de deposição, conseqüentemente, ocorre uma maior deposição de cera. Contudo, quanto maior a variação de temperatura entre o dedo e o óleo, maior é a quantidade de óleo cru ocluído no depósito parafínico.³⁴

Em 2006, Jennings e Weispfennig utilizaram quatro petróleos do Golfo do México para a realização de teste com inibidores e avaliaram o efeito da taxa de cisalhamento. Eles concluíram que há uma tendência geral entre o melhor desempenho do inibidor de parafina com o aumento das taxas de cisalhamento. Essa constatação se baseou na diminuição da quantidade de cera nos depósitos e na área de superfície nua (sem depósito) do dedo-frio.³⁵ É importante ressaltar que a rotação do dedo-frio permite que o cisalhamento ocorra na superfície de deposição, como ocorre no escoamento em tubulações.

Os resultados dos ensaios de dedo-frio obtidos para os óleos P1, P2, P3, e P4, com e sem os inibidores avaliados estão descritos na **Tabela 17**. Cada resultado refere-se a média de triplicatas, além de estar descrito o desvio padrão das análises. Neste trabalho foi considerado que um inibidor somente é eficiente quando o resultado em massa (% m/m) de inibição for acima de 35 % m/m.

Comparando os resultados dos experimentos presentes da **Tabela 17**, sob concentração de dosagem do inibidor constante, isto é, igual a 1000 mg.L⁻¹, bem como as demais propriedades experimentais (rotação, temperatura do dedo e temperatura do óleo), os resultados mostram que o inibidor I1 foi eficiente para os óleos P1 e P2 (apresentando uma inibição de 61 % m/m e 48 % m/m de depósito, respectivamente). Entretanto, esse inibidor é ineficiente para os óleos P3 e P4, não mostrando alteração significativa de massa de deposição (-8 e +3 % m/m). Por outro lado, o inibidor I2 não mostrou melhora em nenhum dos casos estudados. Em contraste, sua presença na composição química do óleo P4, aumenta a massa de deposição, em relação ao branco, em 14,8 % m/m.

Por fim, ao se comparar o comportamento de todos os inibidores usados (I1-I5) para o óleo P4, nota-se que o inibidor I4 apresentou uma melhor eficiência de inibição com redução de massa de 63 % m/m, enquanto que, o inibidor I2, por

exemplo, resultou em um aumento do depósito parafínico. Os demais inibidores não provocaram alterações significativas, **Tabela 17**.

Tabela 17. Resultados obtidos nos ensaios de dedo-frio de óleos crus (branco) e dopados (I1, I2, I3, I4 e I5). Sendo: % de inibição = $[100 - (m_{\text{Inibidor}}/m_{\text{branco}}) \cdot 100]$. O sinal negativo representa menor massa de depósito usando inibidor e o sinal positivo representa maior massa de depósito usando inibidor.

Petróleo	I1 - 1000 mg.L ⁻¹			I2 - 1000 mg.L ⁻¹		
	Branco	Inibidor	% de inibição	Branco	Inibidor	% de inibição
P1	1,7299 (0,3671)	0,6755 (0,0719)	- 60,9	1,3086 (0,1633)	1,2828 (0,1154)	- 1.97
P2	3,1446 (0,3460)	1,6456 (0,1376)	- 47,7	2,0956 (0,3327)	2,1366 (0,4844)	+ 1.96
P3	0,7341 (0,2038)	0,6694 (0,2002)	- 8,80	1,2918 (0,1584)	1,2785 (0,1587)	- 1.02
P4	0,7343 (0,2026)	0,7584 (0,0605)	+ 3,28	0,6978 (0,0428)	0,8010 (0,0927)	+ 14.8
	I3 - 2000 mg,L ⁻¹			I1 - 5000 mg,L ⁻¹		
	Branco	Inibidor	% de inibição	Branco	Inibidor	% de inibição
	0,9061 (0,1607)	0,8093 (0,0342)	- 10,7	0,6236 (0,0446)	0,6433 (0,0715)	+ 3.16
	I4 - 2000 mg,L ⁻¹			I3- 5000 mg,L ⁻¹		
	Branco	Inibidor	% de inibição	Branco	Inibidor	% de inibição
	3,9326 (0,5235)	1,4373 (0,1691)	- 63,5	0,8937 (0,0880)	0,8173 (0,1760)	- 8.54
	I5 - 2000 mg,L ⁻¹					
	Branco	Inibidor	% de inibição			
	0,6993 (0,0469)	0,6588 (0,0707)	- 5,80			

A formação de cristais de parafinas pode também ser seguida por aumento da viscosidade aparente podendo ocasionar perda de fluidez do óleo. A TIAC pode ser determinada a partir do gráfico de viscosidade *versus* temperatura obtido por ensaios de reologia, ponto onde ocorre desvio da linearidade, que por sua vez, pode ser determinado pela interseção de duas retas paralelas (linhas de tendência).¹²⁴ Este ponto foi utilizado para avaliar a eficiência do inibidor. Em geral, a presença dos inibidores provocou desvios das curvas em relação ao óleo cru a temperaturas de 2 °C a 22 °C. Por outro lado, os valores de TIAC se mantiveram praticamente constantes na presença dos inibidores.

É de se esperar que a diminuição da temperatura aumente a viscosidade do óleo, e esse resultado pode ser observado em todas as curvas de temperatura *versus* viscosidade, **Figuras 40(a-e) e 41(a-e)**, obtidas com taxas de cisalhamento a 10 s^{-1} e 120 s^{-1} , respectivamente. As **Figuras 40(a-d) e 41(a-d)** mostram os resultados de reologia para as amostras P1(**40a**), P2 (**40b**), P3 (**40c**) and P4 (**40d**) (sem inibidor – branco-, e com os inibidores I1 e I2 a 1000 mg.L^{-1} a uma taxa de cisalhamento de 10 e 120 s^{-1} , respectivamente). Já as **Figura 40(e) e 41(e)** mostram os resultados de reologia para o óleo P4 na presença de todos os inibidores ([I1] = 1000 mg.L^{-1} ; [I2] = 1000 mg.L^{-1} ; [I3] = 2000 mg.L^{-1} ; [I4] = 2000 mg.L^{-1} ; [I5] = 2000 mg.L^{-1} ; [I1] = 5000 mg.L^{-1} ; e [I3] = 5000 mg.L^{-1}) obtidos a taxas de cisalhamento de 10 e 120 s^{-1} , respectivamente

A partir dos resultados de reologia, como os apresentados nas **Figuras 40 e 41**, pôde-se construir a **Tabela 18** que contém valores de viscosidade a 5 °C nas taxas de cisalhamento a 10 s^{-1} e 120 s^{-1} , a TIAC e sua respectiva viscosidade. Esses resultados podem ser comparados com os obtidos na **Tabela 17**, isto é, com os ensaios de dedo-frio. Quando se comparou os valores de viscosidade a 5 °C nas duas taxas de cisalhamento, **Figura 40a e 41a**, para o óleo cru P1, nota-se que a viscosidade praticamente não variou. Por outro lado, a viscosidade do óleo P1 dosado com os inibidores I1 e I2 sofreu alteração no comportamento da curva de viscosidade *versus* temperatura nas duas taxas de cisalhamento estudadas, principalmente abaixo da TIAC ($T \leq 15\text{ °C}$). Por exemplo, a 5 °C quando se compara o valor da viscosidade nas taxas de 10 s^{-1} , nota-se uma variação de +43 cP em relação ao óleo cru P1 quando o inibidor I1 foi usado, enquanto que o inibidor I2 provocou uma variação de -7 cP em relação ao óleo cru P1. Não é interessante que um inibidor altere os valores de viscosidade numa mesma faixa de temperatura, pois

isso mostra um desvio do comportamento newtoniano e pode provocar problemas para injeção via umbilical. Para o óleo P1, o inibidor I2 apresentou uma menor variação de sua viscosidade em função da taxa de cisalhamento, sendo o mais recomendado para aplicação na indústria petroquímica. Observando agora os resultados da TIAC para esse mesmo óleo dopado com os inibidores (I1 e I2), nota-se que os valores se mantiveram constantes, variando apenas de 15 °C para 18 °C na taxa de 10 s⁻¹ e de 16 °C para 19 °C na taxa de 120 s⁻¹. Já quando comparamos a influência do inibidor na viscosidade da TIAC, nota-se que o inibidor I1 reduz os valores, praticamente pela metade ($v_{10\text{ s}^{-1}} = 11,7 \rightarrow 6,6\text{ cP}$ e $v_{120\text{ s}^{-1}} = 31,6 \rightarrow 17,4\text{ cP}$). Entretanto, quando o inibidor I2 foi utilizado, a viscosidade na taxa de 10 s⁻¹ é aumentada (16,2 cP). Ao correlacionar com os dados de massa de precipitação de parafina, **Tabela 17**, foi observado que o depósito parafínico reduziu significativamente (> 35 % m/m) apenas quando o inibidor I1 foi utilizado na concentração de 1000 mg.L⁻¹. Portanto, o inibidor I1 é capaz de reduzir a viscosidade do óleo independente da taxa de cisalhamento. Essa mudança de comportamento pode ser usada para explicar a melhor eficiência desse inibidor em relação ao inibidor I2.

Analisando o comportamento reológico do óleo cru P2, abaixo da TIAC, a sua viscosidade foi reduzida em ambas as taxas de cisalhamento quando o mesmo foi dosado com os inibidores I1 e I2. Por outro lado, quando se usa o inibidor I2, um aumento mais pronunciado na TIAC foi observado ($\Delta_{\text{TIAC}} = 8$ unidades, 19 °C \rightarrow 27 °C, na taxa de 120 s⁻¹) em relação ao inibidor I1, que se manteve praticamente constante. Comparando esses dados aos resultados de dedo-frio, **Tabela 17**, o inibidor I1 provocou uma maior redução da massa de depósito de parafinas, $\approx 48\%$ m/m. Isso se deve ao fato desse inibidor ser responsável por reduzir, de maneira mais eficiente, a viscosidade para temperaturas abaixo da TIAC (isto é, < 19 °C). O óleo P2 trata-se do petróleo com maior teor de saturados entre os óleos estudados, **Seção 2.1**, seguido pelos óleos P1, P4 e P3, respectivamente. Isso pode explicar porque em temperaturas abaixo da TIAC, os valores de viscosidade desse óleo foram bastante afetados na presença dos inibidores I1 e I2.

Avaliando o comportamento reológico do gráfico de viscosidade *versus* temperatura para o óleo P3, nota-se que os inibidores I1 e I2 aumentaram a viscosidade do óleo em toda a faixa de temperatura estudada (**Tabela 18**). Enquanto a viscosidade do óleo P3 variou de 17,5 cP e 15,6 cP nas taxa de cisalhamento de

10 s⁻¹ e 120 s⁻¹, respectivamente, o uso do inibidor I1 provocou um aumento de 30,3 cP e 18,0 cP para as mesmas taxas, respectivamente. Comportamento análogo é observado para o inibidor I2. Estes resultados corroboraram com o que foi observado anteriormente, onde o aumento expressivo da viscosidade em função da temperatura comprova que o comportamento do inibidor na prevenção da deposição das parafinas é ineficiente, como mostrado na **Tabela 17**.

Finalmente, para o óleo P4, apenas o inibidor I4 provocou redução da viscosidade na TIAC para ambas as taxas de cisalhamento estudadas em relação ao seu branco (óleo P4 sem inibidor). Vale ressaltar que houve acentuada redução da viscosidade na taxa de 120 s⁻¹ (92,7 cP → 62,6 cP). Além disso, este inibidor reduziu a viscosidade na temperatura de 5 °C para as taxas de cisalhamento de 10 s⁻¹ e 120 s⁻¹ (1094 → 316,0 cP e 855,5 → 222,5 cP, respectivamente). Estes resultados corroboram com os dados apresentados na **Tabela 17**, onde o inibidor I4 apresentou uma eficiência de 63,5 % m/m na redução da massa de depósito. No entanto, uma análise posterior com este inibidor não resultou em boa repetibilidade.

Nas **Figuras 40(f) e 40(f)** mostra-se uma ampliação da região da TIAC para o óleo P4 e os 5 inibidores testados. Nota-se que a curva de temperatura *versus* viscosidade na taxa de 10 s⁻¹ contendo os inibidores I3 e I4 reduziram a TIAC, **Figura 40(f)**. Por outro lado, os resultados de dedo-frio, mostraram que o inibidor I3 não mostrou alterações significativas (**Tabela 17**). Isso pode ser explicado pelo fato do óleo P4 contendo esse inibidor apresentar valores mais altos de viscosidade (611 cP e 591,5 cP), quando comparado ao óleo na presença do inibidor I4 (316 cP e 222,5 cP) em ambas as taxas de cisalhamento estudadas. De uma maneira geral, a eficiência de um inibidor, está associada a uma redução simultânea da viscosidade na temperatura de 5 °C e da TIAC em relação ao óleo cru sem inibidor.

Cabe ressaltar que este trabalho não teve o intuito de avaliar o potencial de utilização de inibidores de parafinas na indústria do petróleo, mas apenas de tentar correlacionar resultados de dedo-frio e viscosidade do óleo em condições pré-definidas e controladas com resultados de espectrometria de massas e cromatografia bidimensional (como será discutido adiante) de frações de saturados.

Tabela 18. Comparação entre os valores de viscosidade a 5°C nas taxas de 10s⁻¹ e 120 s⁻¹, relacionando-os com os resultados de dedo-frio.

Petróleo	Concentração do Inibidor (mg.L ⁻¹)	Inibidor	Viscosidade (cP) a 5 °C Taxa 10 s ⁻¹	Intercessão 10 s ⁻¹		Viscosidade (cP) a 5 °C Taxa 120 s ⁻¹	Intercessão 120 s ⁻¹	
				(°C)	(cP)		(°C)	(cP)
P1	-	Branco	222,0	14,74	11,70	226,0	15,68	31,16
	1000	I1	265,0	17,69	6,612	167,0	18,66	17,37
	1000	I2	215,5	17,29	16,17	191,0	17,25	22,68
P2	-	Branco	585,5	19,75	15,58	204,0	19,35	17,35
	1000	I1	239,0	20,35	16,01	116,5	19,95	17,75
	1000	I2	129,5	21,95	24,55	57,95	27,65	12,74
P3	-	Branco	57,00	16,75	17,46	39,05	17,05	15,63
	1000	I1	156,5	18,05	30,29	45,70	17,95	17,97
	1000	I2	60,30	17,45	17,56	56,10	17,65	22,25
P4	-	Branco	1094	20,25	62,44	855,5	18,15	92,68
	1000	I1	1165	20,35	60,25	417,0	20,25	61,46
	5000	I1	775,0	19,95	63,23	436,0	20,25	64,69
	1000	I2	3065	23,25	98,76	930,0	21,65	117,87
	2000	I3	724,5	17,05	61,41	384,0	17,95	89,32
	5000	I3	611,0	16,65	68,07	591,5	18,85	132,99
	2000	I4	316,0	20,65	62,06	222,5	19,15	62,61
	2000	I5	504,0	18,95	86,53	184,5	18,25	55,18

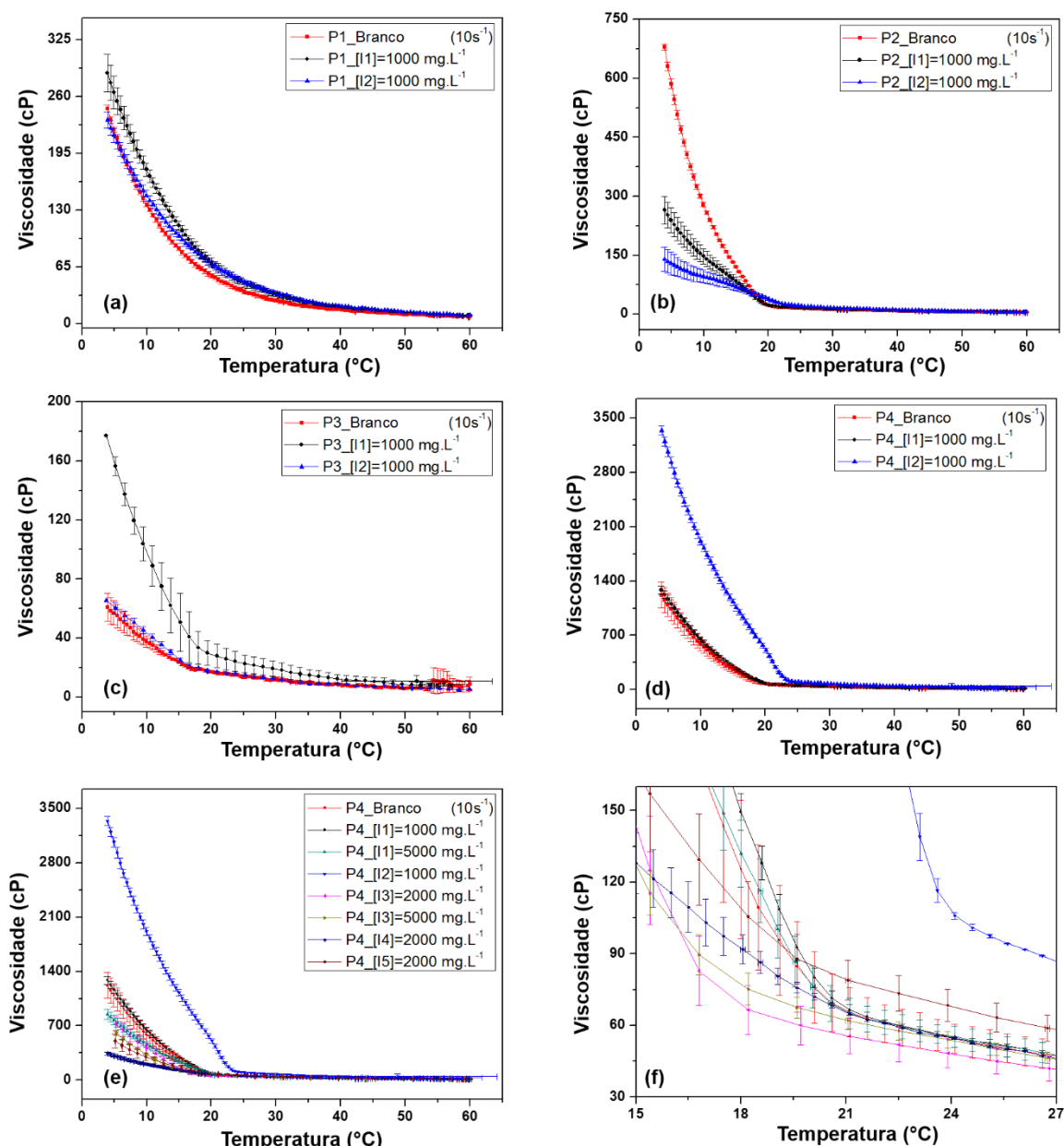


Figura 40. Resultados de reologia para as amostras de petróleo P1(a), P2 (b), P3 (c) e P4 (d) (Branco, [I1] = 1000 mg.L^{-1} e [I2] = I1 = 1000 mg.L^{-1}). Taxa de 10s^{-1} ; (e) Comparação entre todas as medidas de reologia de P4 (Branco, [I1] = 1000 mg.L^{-1} ; [I2] = 1000 mg.L^{-1} ; [I3] = 2000 mg.L^{-1} ; [I4] = 2000 mg.L^{-1} ; [I5] = 2000 mg.L^{-1} ; [I1] = 5000 mg.L^{-1} ; e [I3] = 5000 mg.L^{-1}), (f) ampliação de (e).

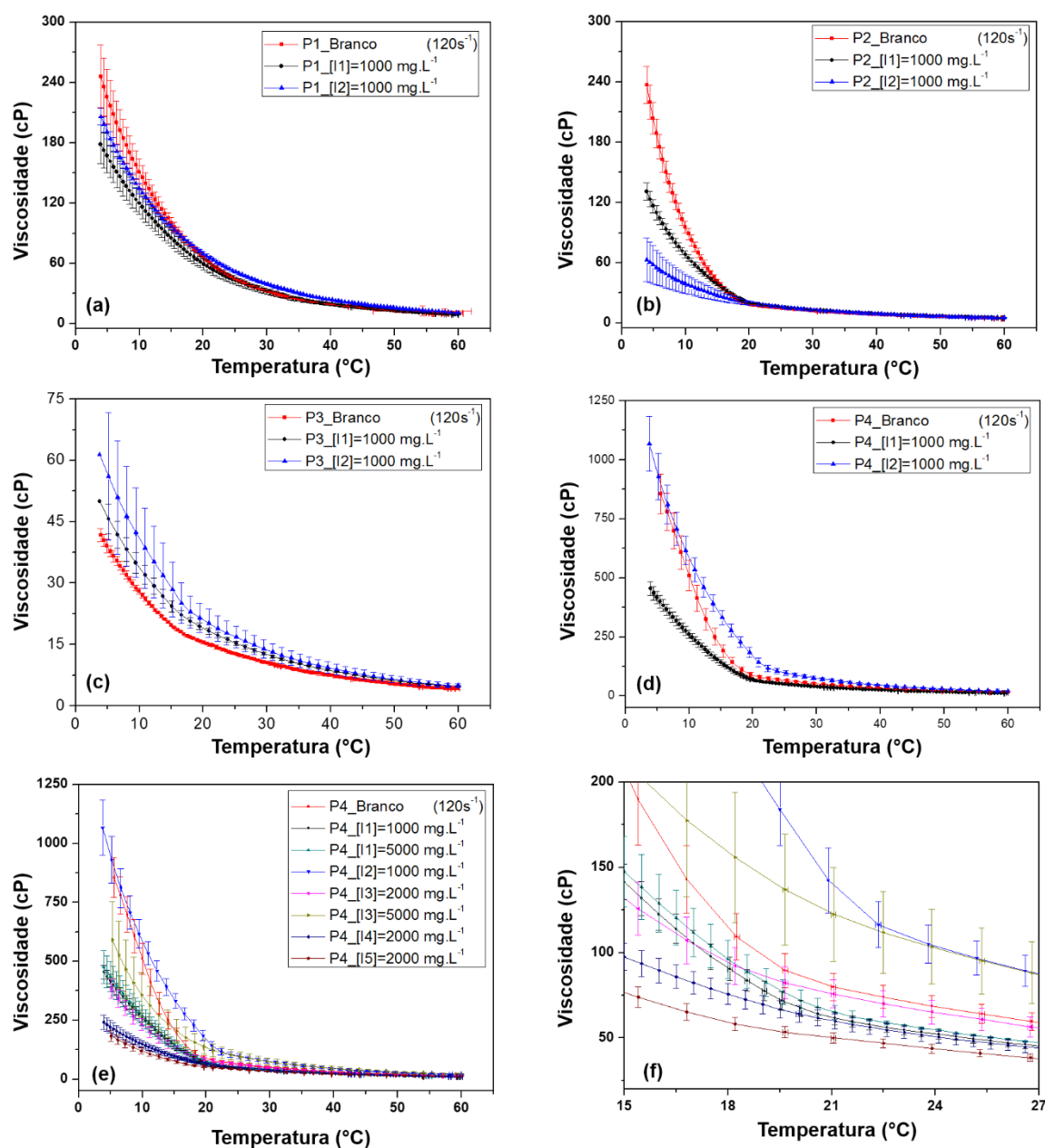


Figura 41. Resultados de reologia para as amostras de petróleo P1(a), P2 (b), P3 (c) e P4 (d) (Branco, [I1] = 1000 mg.L⁻¹ e [I2] = 1000 mg.L⁻¹). Taxa de 120 s⁻¹; (e) Comparação entre todas as medidas de reologia de P4 (Branco, [I1] = 1000 mg.L⁻¹; [I2] = 1000 mg.L⁻¹; [I3] = 2000 mg.L⁻¹; [I4] = 2000 mg.L⁻¹; [I5] = 2000 mg.L⁻¹; [I1] = 5000 mg.L⁻¹; e [I3] = 5000 mg.L⁻¹), (f) ampliação de (e).

4.3.2. Resultados Orbitrap e GC×GC/q-MS

Para compreender melhor os resultados obtidos nos testes de inibição de deposição de parafinas foram analisadas as frações de saturados dos óleos P1, P2, P3 e P4, denominadas de SAT_P1 – SAT_P4, pelas técnicas de GC×GC/q-MS (**Figura 42**), APCI(+)Q-Exactive Orbitrap MS (**Figura 43-45**).

A cromatografia bidimensional (GC×GC/q-MS) é uma técnica nova e tem sido aplicada para estudos de petróleo.¹²⁵⁻¹²⁷ Esta técnica diferencia HCs em saturados, ramificados, cíclicos e aromáticos, por exemplo. Os resultados de GC×GC/q-MS são apresentados na **Figura 42(a-d)** e elucidam a composição molecular das frações de saturados dos óleos P1-P4, classificando-as como lineares, ramificados ou cíclicos, e contendo NCs de HCs lineares variando de C₁₃ a C₃₇. Além disso, outros grupos HCs também foram detectados, tais como alquil-ciclopentano (A), alquil-ciclohexeno (B), HCs ramificados (C) e alquil-metil-ciclohexeno (D). Nota-se que as amostras de HCs saturados oriundas dos óleos P1 e P2 apresentam maior intensidade de compostos contendo cadeias lineares e monocíclicos (alquil-ciclopentanos, alquil-ciclohexano, hidrocarbonetos ramificados e metil e alquil-ciclohexeno), quando comparados aos compostos policíclicos (tríclicos, tetracíclicos e pentacíclicos). Por outro lado, as amostras de parafinas oriundas dos óleos P₃ e P₄ apresentaram HCs com maior intensidade de compostos policíclicos. Associando estes resultados aos observados nos testes de inibidores, pode-se concluir que o inibidor I1 foi eficiente para amostras onde a fração de parafinas apresenta uma maior intensidade de compostos contendo cadeias lineares e monocíclicos, enquanto que, o inibidor I4 foi eficiente para amostras onde a fração de parafinas apresenta maior intensidade de compostos policíclicos (tríclicos, tetracíclicos e pentacíclicos).

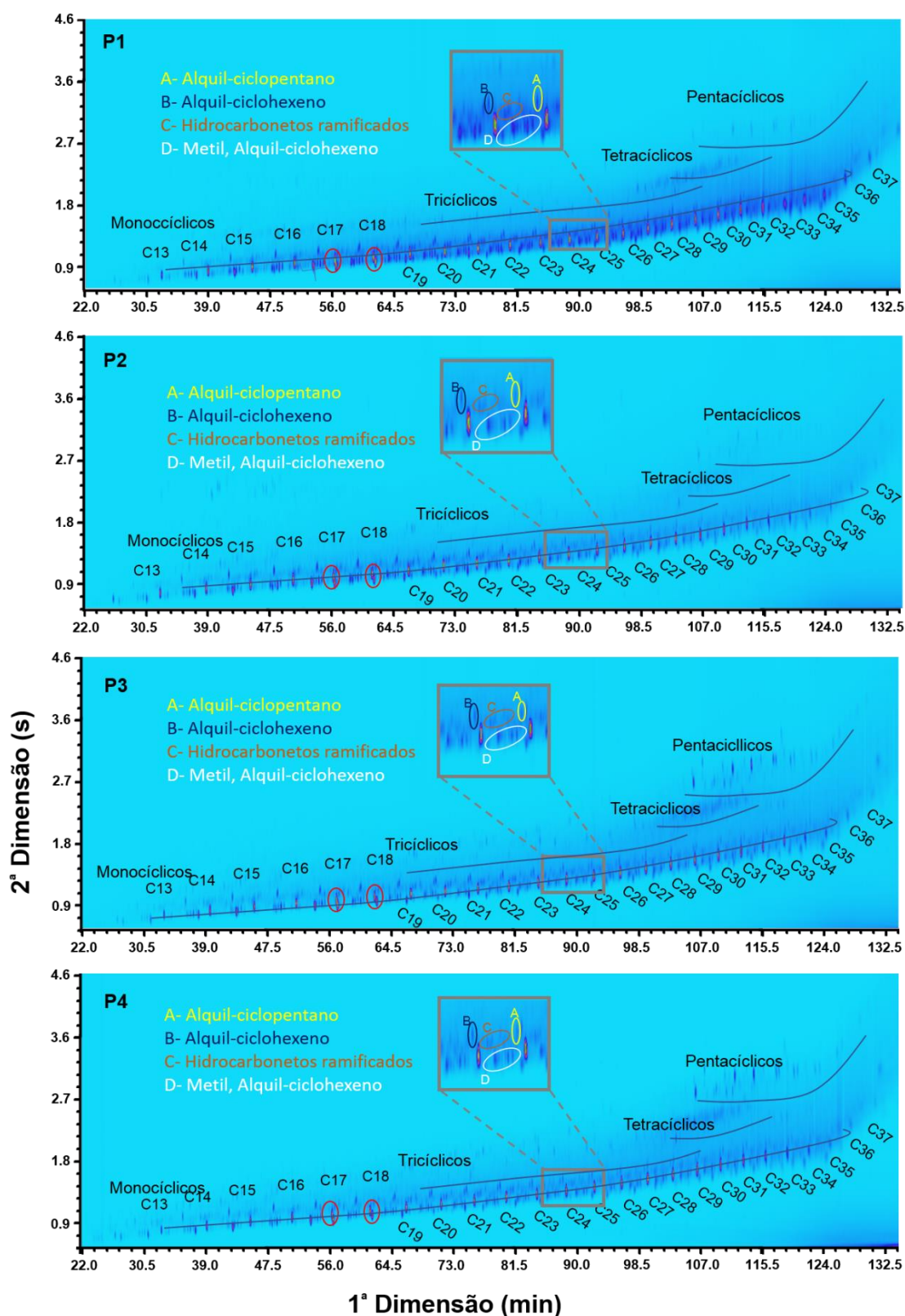


Figura 42. GCxGC/q-MS cromatogramas das quatro frações de parafinas: (a) SAT_P1, (b) SAT_P2, (c) SAT_P3 e (d) SAT_P4.

A **Figura 43(a-d)** mostra o perfil químico das frações de saturados SAT_P1–SAT_P4 obtidos na região de m/z 200-1500 utilizando o analisador Q-Exactive Orbitrap MS. Para os dados de APCI(+)Orbitrap MS, observa-se que os valores de M_w obedecem a seguinte ordem de magnitude: P3 (762 Da) > P4 (758 Da) > P1 (699 Da) > P2 (683 Da).

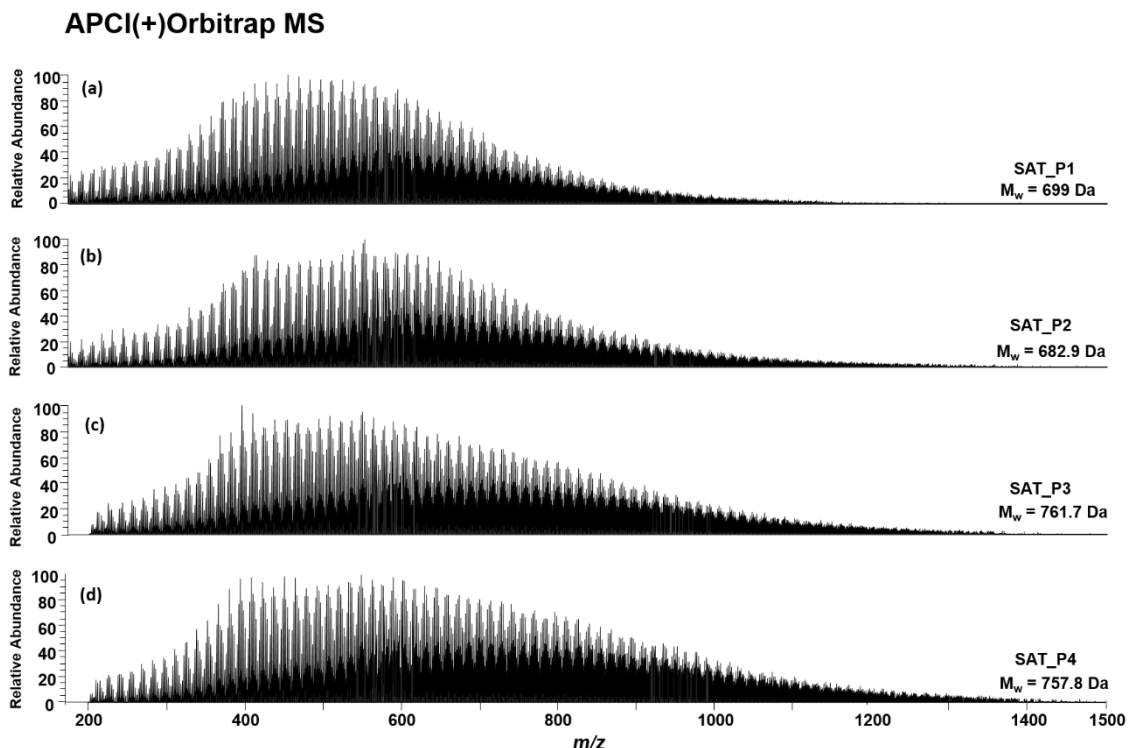


Figura 43. Perfil dos espectros de massas obtidos no analisador Orbitrap para as frações de saturados **(a)** SAT_P1, **(b)** SAT_P2, **(c)** SAT_P3 e **(d)** SAT_P4.

De acordo com os resultados de dedo-frio, **Tabela 17**, esperava-se que o perfil das parafinas oriundas dos óleos P1 e P2 fossem semelhantes, pois ambas tiveram a massa de depósito reduzida nos testes usando um mesmo inibidor, I1. Além disso, estes óleos possuem maior teor de saturados segundo os dados obtidos pela metodologia SAP, **Seção 4.2.1**. Processando os dados de APCI(+)Orbitrap MS, pôde-se construir os gráficos de classes, **Figura 44(a)** e os gráficos de DBE *versus* intensidade de classes, **Figura 44(b-e)**.

A ionização de saturados usando a fonte de APCI ocorre por reações em fase gasosa entre moléculas do analito, gás nebulizador e solvente quando submetidos a descarga corona. Como resultado são detectados íons formados pela abstração de hidretos $[M-H]^+$, onde M representa a molécula de HCs.^{14,128}

O gráfico de classes, **Figura 44(a)**, mostra que, além da classe HC[H], foram ionizadas as classes heteroatômicas O[H] e S[H]. A abundância da classe HC[H] variou de 82,3; 93,6; 89,3 e 90,2 % para as amostras SAT_P1, SAT_P2, SAT_P3, e SAT_P4, respectivamente, sendo portanto, mais abundante na amostra SAT_P2, que tem a maior porcentagem de fração de saturados (74 % m/m). Souza *et al.* (2018) observaram que o uso de N₂ ou ar sintético como gases reagentes na fonte de APCI resultam numa maior quantidade de moléculas heteroatômicas detectadas,¹²⁸ a presença das classes de compostos heteroatômicas observadas (O[H], e S[H]).

Os gráficos de distribuição de DBE, **Figura 44(b-e)**, mostram uma maior amplitude de distribuição de HCs, classe HC[H], para as amostras P3 e P4 (DBEs de 3-18 e 3-19, respectivamente), enquanto que uma menor amplitude de distribuição foi observada para a amostra P1 (DBE = 3-15) (**Figura 44(b-e)**).

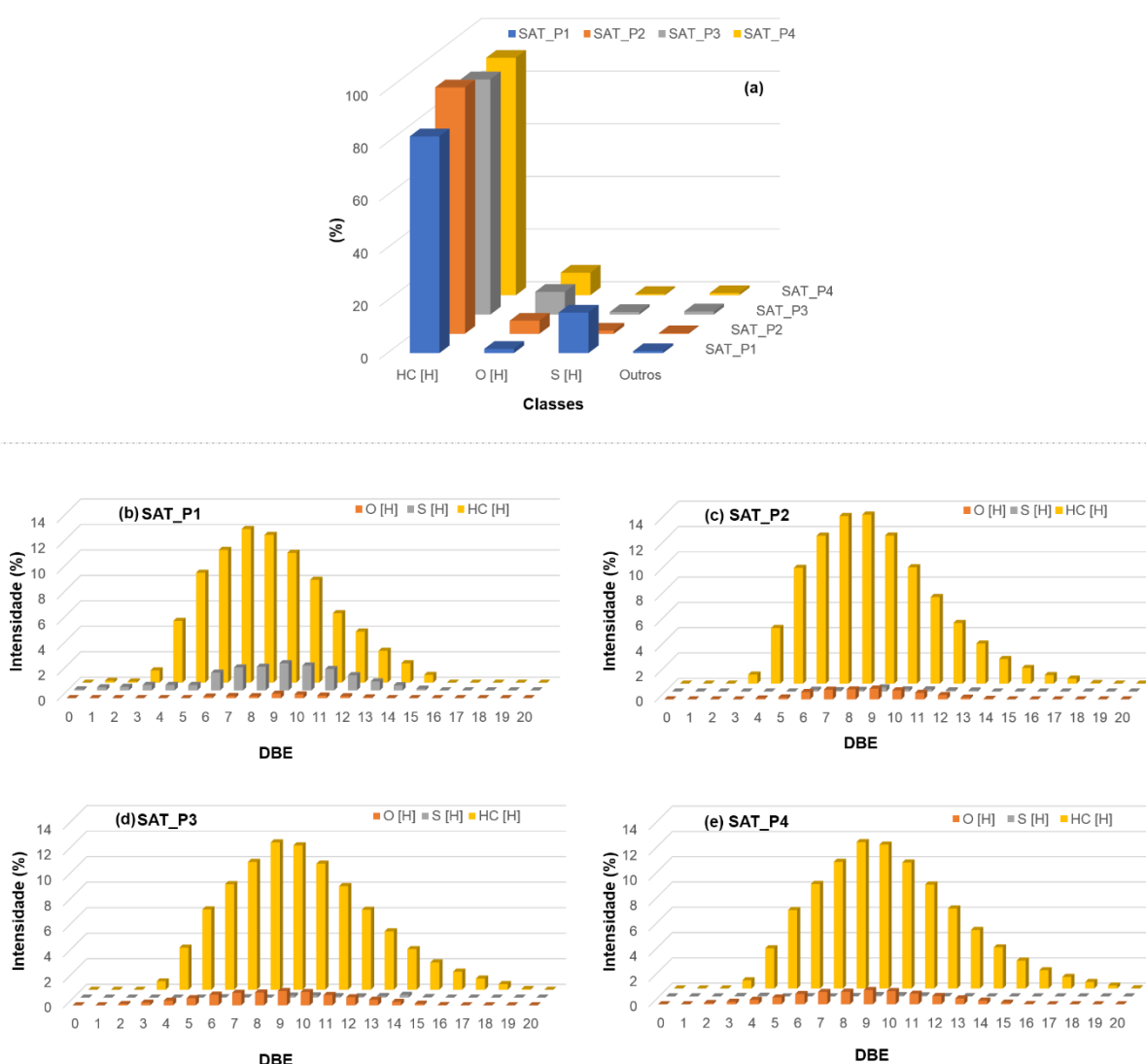


Figura 44. Em (a) gráfico de classes das frações de saturados SAT_P1, SAT_P2, SAT_P3 e SAT_P4. Gráficos de DBE por Intensidade para cada classe identificada para as frações de saturados (b) SAT_P1, (c) SAT_P2, (d) SAT_P3 e (e) SAT_P4. Resultados obtidos pela técnica de APCI(+)Orbitrap MS.

Os gráficos de DBE *versus* NC (**Figura 45a-h**) para as classes HC[H] e O[H] são correlatos com os resultados obtidos com os testes de inibidores. Analisando os resultados para a classe HC[H] (**Figura 45(a-d)**) nota-se que foi possível ionizar moléculas com NC entre C₄-C₈₀ para as amostras SAT_P1 e SAT_P2, com máximos entre C₃₀-C₅₀. Por outro lado, as amostras SAT_P3 e SAT_P4 apresentaram maiores valores de NC, com distribuição entre C₁₆ a C₁₀₀. A maior abundância de distribuição de compostos de HCs para as amostras SAT_P3 e SAT_P4 apresentaram um

máximo em torno de C₃₀-C₆₀. Além disso, os gráficos de DBE por NC da classe O[H] (**Figura 45(e-h)**) das amostras de SAT_P3 e SAT_P4 corroboram com a distribuição da classe HC[H], sendo também mais abundante nessas amostras.

O DBE é uma medida que indica a presença de moléculas com insaturações, cíclicas e/ou aromáticas. Além disso, quanto maior o DBE e menor o NC, maior a quantidade de moléculas aromáticas na amostra. Baseando-se nos resultados obtidos por GCxGCqMS, foi observado que as amostras SAT_P3 e SAT_P4 apresentaram moléculas com DBE maiores, **Figura 42**. Tais resultados corroboraram com o fato de que os inibidores I1 e I2 foram eficientes para amostras que apresentam menores intensidades de compostos policíclicos e aromáticos. Já o inibidor I4 é mais seletivo para frações de parafinas com maiores distribuições de NCs e DBEs.

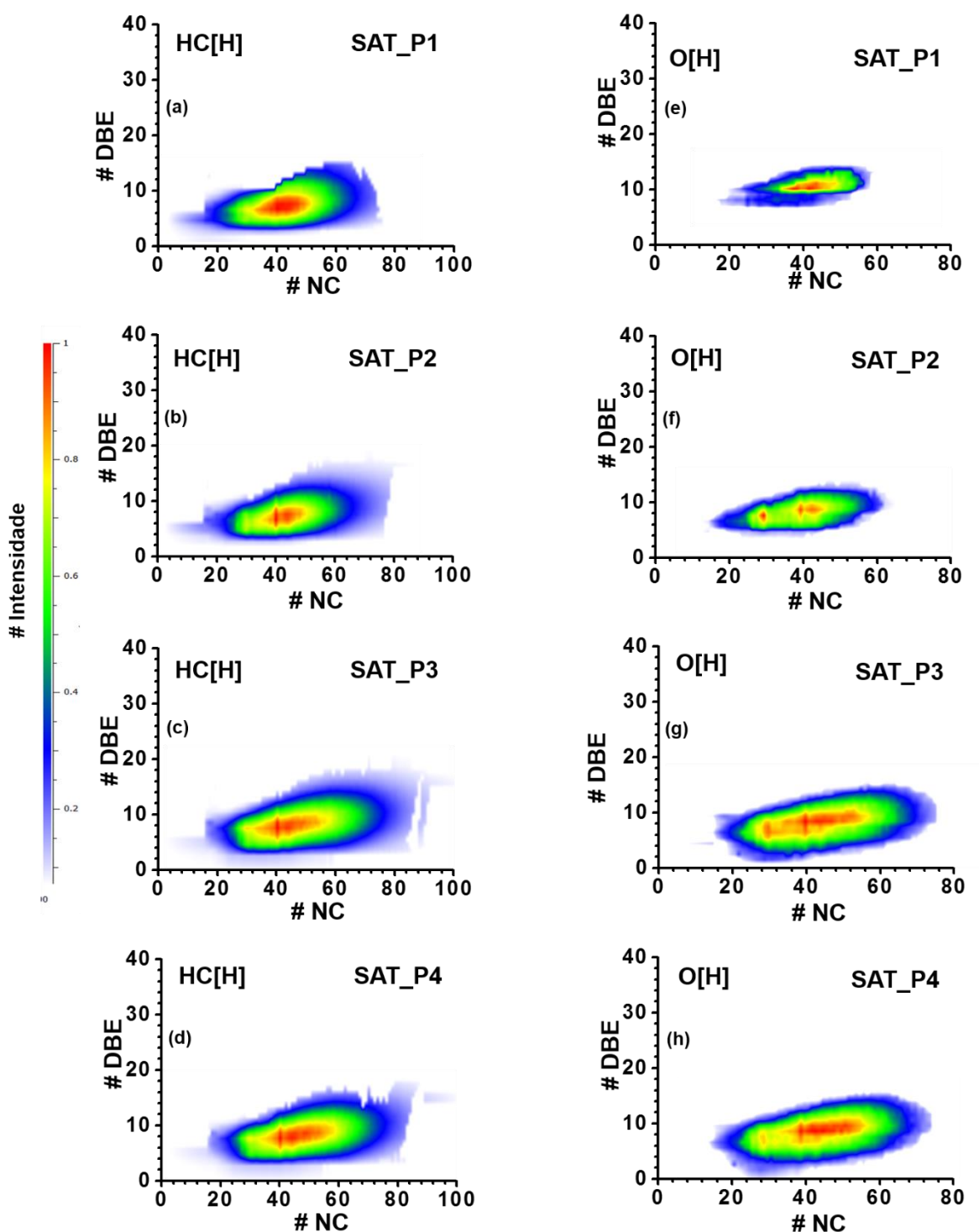


Figura 45. Gráficos de DBE por Número de Carbono. Resultados obtidos utilizando Orbitrap para a classe HC[H] das frações de saturados **(a)** SAT_P1, **(b)** SAT_P2, **(c)** SAT_P3 e **(d)** SAT_P4, e para a classe O[H] das frações de saturados **(e)** SAT_P1, **(f)** SAT_P2, **(g)** SAT_P3 e **(h)** SAT_P4.

4.3.3. Comparação entre os resultados de Orbitrap e FT-ICR MS

Nas análises de APCI(+)-Q-Exactive Orbitrap MS e APCI(+)-FT-ICR MS, foram usados N_2 e He como gases nebulizadores, respectivamente. O He foi utilizado seguindo a metodologia proposta por Souza *et al.*¹²⁸ Segundo estes autores essa metodologia reduz o número de heteroátomos detectados e interferentes de análises de parafinas por APCI.

A **Figura 46** mostra o perfil químico das frações de saturados SAT_P1-SAT_P4 obtidos na região de m/z 200-1500 utilizando o analisador FT-ICR MS (**46a-d**). Para os dados de APCI(+)-Q-Exactive Orbitrap MS, observa-se que os valores de M_w obedecem a seguinte ordem de magnitude: P3 (762 Da) > P4 (758 Da) > P1 (699 Da) > P2 (683 Da), **Figura 42(a-d)**, enquanto que no FT-ICR MS, os valores de M_w seguiram a tendência: P1 (814 Da) > P4 (740 Da) \approx P2 (739 Da) > P3 (697 Da). Nota-se que há mudanças na ordem dos valores de M_w e isso pode estar associado a instabilidade da fonte de APCI, além da utilização de diferentes gases nebulizadores. Outra explicação seria que o método empregado nas análises por FT-ICR MS provocou uma menor fragmentação das moléculas de HCs, visto que foi possível ionizar compostos de maior M_w .

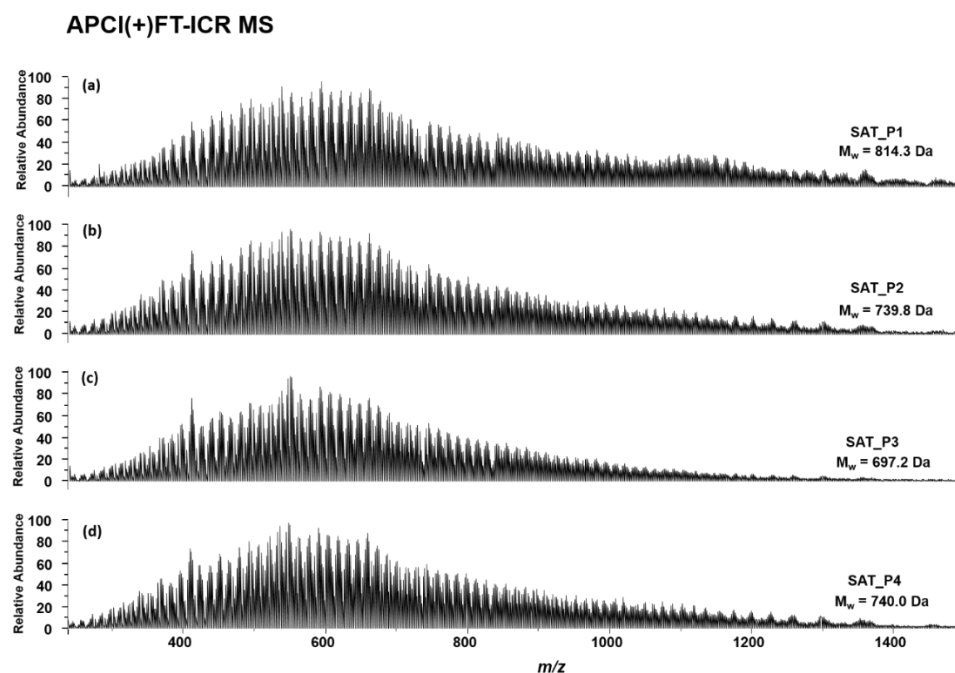


Figura 46. Perfil dos espectros de APCI(+)-FT-ICR MS para as frações de saturados (a) SAT_P1, (b) SAT_P2, (c) SAT_P3 e (d) SAT_P4.

A comparação entre os gráficos de classes dos resultados obtidos por APCI(+)Orbitrap MS e APCI(+)FT-ICR MS é mostrado na **Figura 47**. Nota-se que a metodologia aplicada utilizando He no FT-ICR MS potencializa a ionização da classe HCs, enquanto que, as classes heteroatômicas (O[H] e S[H]) aparecem nos resultados do Orbitrap MS (**Figura 44(a)**) utilizando N₂ como gás nebulizador. Este resultado corrobora com o descrito por Souza *et al.* Enquanto que por Orbitrap MS, a fração de saturados apresentou a porcentagem de HC[H] variando de 82,3-93,6 %, o FT-ICR MS detectou 87,8 a 100 % de HCs.

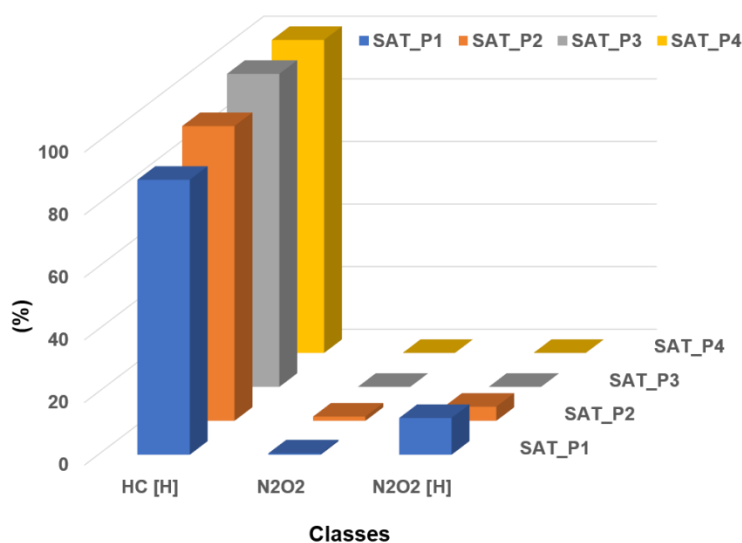


Figura 47. Gráficos de classes para as frações de saturados SAT_P1, SAT_P2, SAT_P3 e SAT_P4 obtidos por APCI(+)FT-ICR MS.

Os gráficos de DBE *versus* NC (**Figura 48(a-d)**) obtidos por APCI(+)FT-ICR MS mostram que as frações SAT_P1-SAT_P4 possuem NCs com máximos distribuídos entre C₄₀-C₄₇. No entanto SAT_P1 e SAT_P2 apresentaram maior intensidade entre C₄₃-C₄₇, enquanto que SAT_P3 e SAT_P4 apresentaram maior intensidade entre C₄₀-C₄₃. Apesar, de não existir variação para os valores de máximos de DBEs, pode-se inferir que as moléculas de SAT_P3 e SAT_P4 apresentam ligeiro aumento de compostos cíclicos, aromáticos ou insaturados. Esse resultado foi confirmado por linhas de tendência obtidas para os gráficos de DBE *versus* NC (**Figura 49(a-d)**), onde maiores valores de coeficiente angular indicam um aumento da população de espécies de compostos cíclicos, aromáticos ou

insaturados. As linhas de tendência da **Figura 49(a-d)** são mostradas na **Figura 50(a-d)**, onde para as frações SAT_P1 e SAT_P2 apresentam coeficiente angular (m) inferior a 0,14, enquanto que SAT_P3 e SAT_P4 apresentam $m > 0,14$. Portanto, os resultados de FT-ICR MS também corroboraram com os resultados de dedo-frio e de reologia, sendo observadas similaridades entre as frações SAT_P1 e SAT_P2 e entre SAT_P3 e SAT_P4.

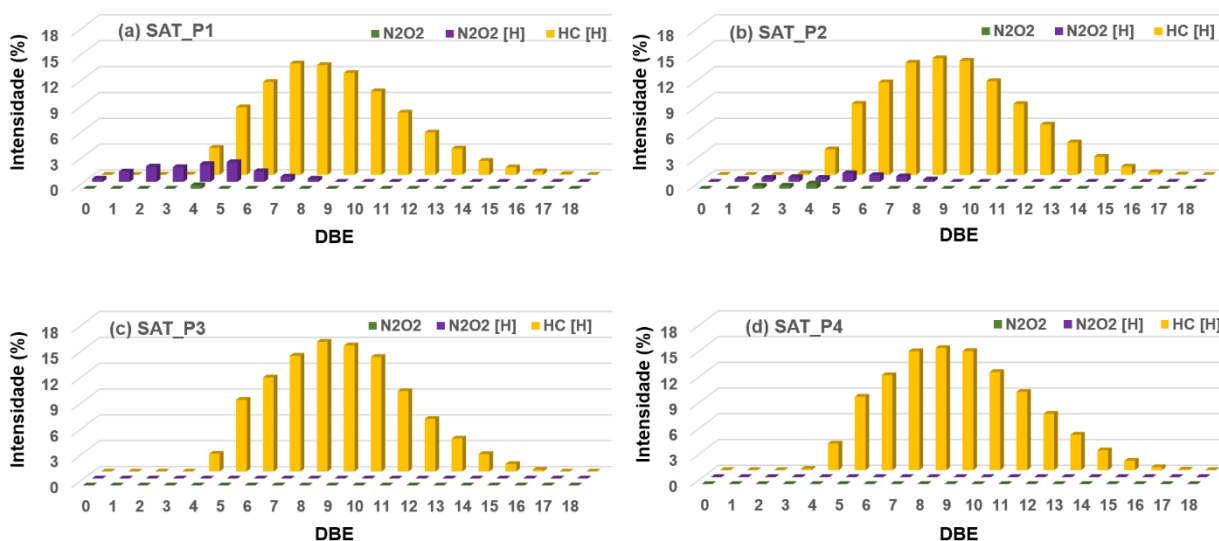


Figura 48. Gráficos de DBE por Intensidade para cada classe identificada para as frações de saturados **(a)** SAT_P1, **(b)** SAT_P2, **(c)** SAT_P3 e **(d)** SAT_P4. Resultados obtidos pela técnica de APCI(+)FT-ICR MS.

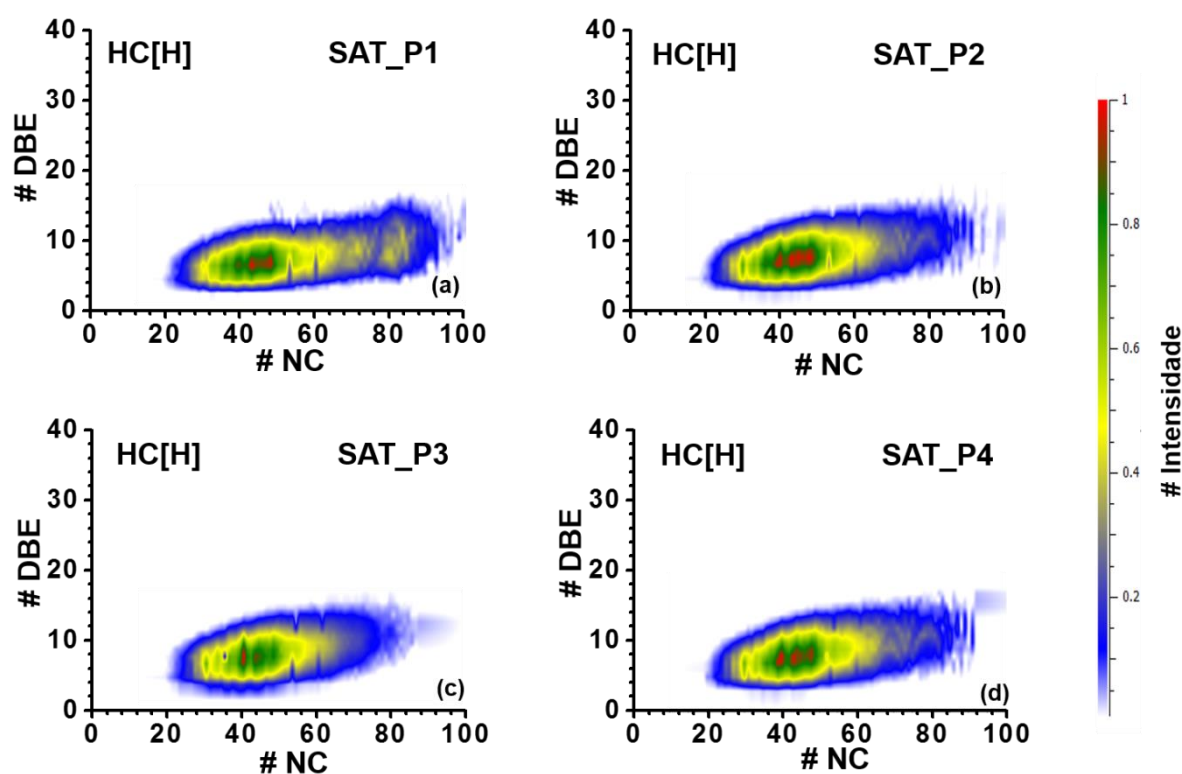


Figura 49. Gráficos de DBE versus NC obtidos utilizando APCI(+)-FT-ICR MS (a-d) para as frações de saturados.

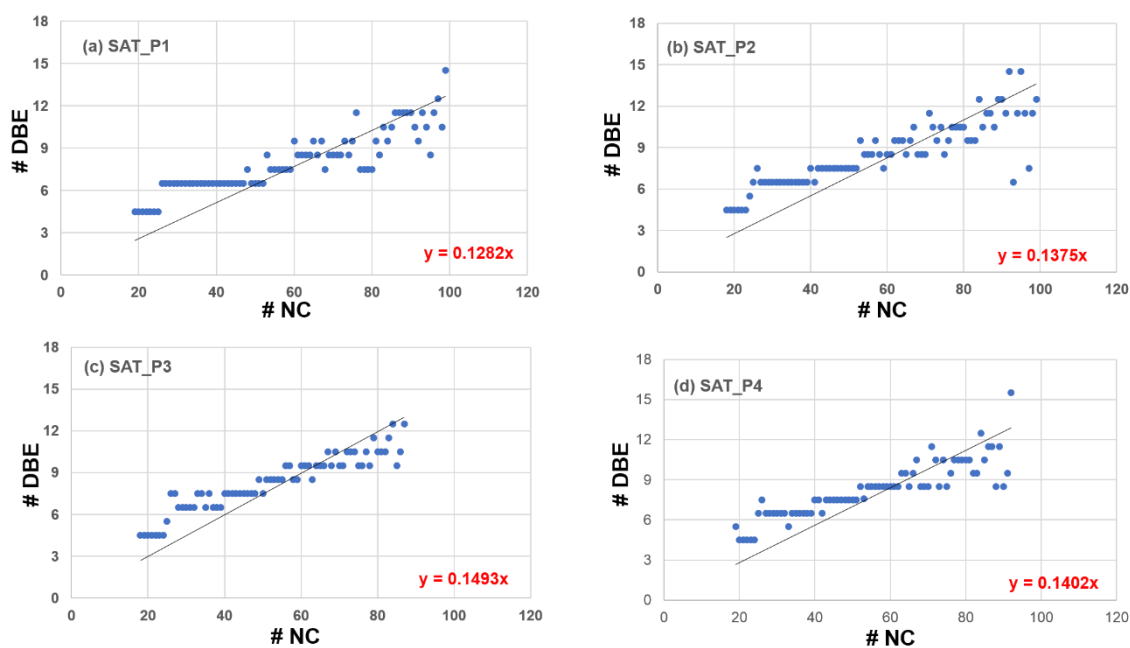


Figura 50. Linhas de tendência obtidas pelos ponto de maior intensidade dos gráficos de DBE versus NC obtidos utilizando APCI(+)-FT-ICR MS **Figura 49(a-d)** para as frações de saturados.

5. Conclusão

Frações de saturados e padrões de parafinas foram analisados por espectrometria de massas de alta resolução e exatidão. Foi realizada uma correlação dos resultados obtidos por APCI(+)FT-ICR MS na caracterização de padrões de parafinas com outras metodologias analíticas, entre elas RMN e cromatografia unidimensional e bidimensional. Avaliou-se os efeitos de compostos poliaromáticos como interferentes e de diferentes gases nebulizadores afim de aprimorar a ionização de frações de parafinas por APCI e, por fim, aplicou-se a técnica de MS na busca de correlações da técnica de reologia com resultados de inibidores de parafinas.

Na **seção 4.1**, intitulada “Análise de hidrocarbonetos por APCI(+)FT-ICR MS: Um novo ponto de vista da caracterização de frações não-polares de petróleo”, mostrou-se que hidrocarbonetos da fração apolar de petróleo bruto podem ser acessados por APCI(+)FT-ICR MS. A distribuição do número de carbonos entre as amostras de parafinas manteve boa concordância com os dados obtidos por HTGC. Também obteve-se boa concordância quando os dados de APCI(+)MS e RMN de ^1H foram comparados. O conteúdo de H_β poderia ser diretamente associado aos M_w , que aumentou na seguinte ordem: padrão W1 ($M_w = 431$ Da) < padrão W2 ($M_w = 444$ Da) < padrão W4 ($M_w = 551$ Da) < padrão W3 ($M_w = 571$ Da) < padrão W5 ($M_w = 662$ Da). Outra boa concordância obtida foi entre os dados GC×GC/q-MS dos padrões de parafina com os gráficos DBE *versus* NC fornecidos pelos dados APCI(+)FT-ICR MS. Tanto GC×GC/q-MS quanto APCI(+)FT-ICR MS indicaram a presença de parafina cíclica em duas amostras padrão de parafinas e frações saturados obtidas do método de fracionamento SAP. Por outro lado, a presença de PAHs (>25 ppm) suprimiu a ionização de parafinas. Além disso, foi demonstrado que na presença de baixas proporções de PAHs, as *n*-parafinas puderam ser ionizadas usando APCI(+)MS.

Na **seção 4.2**, “Avaliação do efeito do gás nebulizador (N_2 , He e ar sintético) na ionização padrões de hidrocarbonetos, hidrocarbonetos poliaromáticos e frações de parafinas por APCI(+)FT-ICR MS”, estudou-se a ionização dos padrões de HCs, PAHs e parafina complexas foi estudada por APCI(+)FT-ICR MS usando ar sintético, N_2 e He como gases nebulizadores na fonte de íons. Três mecanismos de ionização

foram observados: transferência de elétrons ($[M]^{++}$), transferência de prótons ($[M+H]^+$) e abstração de hidreto ($[M-H]^+$). Na ionização de padrões de HCs, ar sintético e He apresentaram melhor eficiência de ionização do que N_2 , produzindo espectros de massa com maior precisão de massa e taxa de ruído de sinal. Além disso, os HCs lineares foram preferencialmente ionizados através da abstração de hidreto (produção de íons $[M-H]^+$), observada na molécula hexatriacontano, por exemplo. Na maioria dos casos, a ionização de HCs insaturados e cíclicos gerou principalmente íons $[M+H]^+$ e $[M]^{++}$. A única exceção está relacionada à molécula de 5- α -colestano, que é ionizada como $[M-H]^+$ na presença de ar sintético. Ao avaliar o efeito dos gases nebulizadores na fonte de íons para os padrões PAHs, o N_2 e o ar sintético promoveram principalmente a detecção de padrões PAHs através do mecanismo de transferência de elétrons ($[M]^{++}$), enquanto o He favoreceu a ionização por transferência de prótons ($[M+H]^+$) com fragmentação mínima ou oxidação do analito. O ar sintético mostrou uma excelente relação sinal-ruído e uma menor supressão de matriz. Para as amostras de *n*-parafina, ar sintético e He apresentaram desempenho de ionização semelhante por meio da abstração de hidreto ($[M-H]^+$). Estes resultados mostram quão complexa e desafiadora é ionizar parafinas. Portanto, a caracterização da fração parafínica apresentada nesta tese possibilitará à indústria de petróleo buscar soluções para os problemas causados pelo processo de deposição de parafinas.

Em relação ao estudo, “Estudo do efeito de Inibidores de Deposição de Parafinas sobre a Composição Química de Frações de Saturados por APCI(+)FT-ICR MS: Uma Correlação com os Testes de Dedo-Frio e Reologia”, **seção 4.3**, entre os cinco inibidores avaliados por ensaios de dedo-frio usando quatro óleos brasileiros, o inibidor I1 reduziu a massa de depósito parafínico dos óleos P1 e P2, enquanto que o inibidor I4 reduziu o depósito para o óleo P4. Os ensaios reológicos mostraram que essa atuação do inibidor está associada principalmente a redução da viscosidade na TIAC. A partir da caracterização das frações de parafinas por espectrometria de massas de alta resolução e cromatografia bidimensional pode-se concluir que o inibidor I1 favoreceu a inibição de óleos com perfil de saturados com cadeias menores e monocíclicos, enquanto que um óleo contendo policíclicos precisa de outro tipo de inibidor para mitigar os processos de deposição parafínica, onde I4 parece ser uma alternativa. Portanto, análise de quatro diferentes óleos mostraram que inibidores usados na prevenção de depósitos parafínicos podem

reduzir a viscosidade, sem provocar grandes alterações da TIAC (obtida por reologia). O estudo das frações de parafinas obtidas por SAP destes óleos confirmaram por espectrometria de massas e GCxGC que a diferença composicional para atuação de um inibidor frente a outro pode ser o aumento de compostos cíclicos na fração de parafinas do óleo.

Muitos gráficos de DBE *versus* número de carbono, distribuídos nas três seções mostraram que a ionização de frações de parafinas contendo HCs cíclicos ou aromáticos (DBE≠0) ocorre preferencialmente a ionização de HCs saturados (DBE=0), comprovando que as alternativas ainda precisam ser buscadas para melhorar a ionização de HCs saturados (DBE=0). Na última seção, este trabalho buscou estudar a atuação do inibidor mediante a composição química da fração de saturados. Outras análises são necessárias para determinar a utilização do inibidor na indústria do petróleo.

6. Perspectivas

Durante este doutorado também foram realizadas análises usando reagentes que pudessem auxiliar na ionização de parafinas (haletos alquílicos e benzílicos). A análise de misturas entre hexatriacontano e 5- α -colestano, esqualeno e benz[a]antraceno usando os oito dopantes para melhorar a ionização do hidrocarboneto linear resultou em um aumento na abundância relativa do sinal de hexatriacontano usando o cloreto de 4-clorobenzila, Cloreto de *a*-etil-4-metilbenzilo e cloreto de 4-metoxibenzilo. Quando uma fração de parafina foi analisada testando os três dopantes, usando He como gás nebulizador, observou-se que o Cloreto de 4-Clorobenzila na concentração de 5 % v/v apresentou uma maior atribuição em comparação com os outros contaminantes, e poderia ser considerado o reagente mais promissor para auxiliar na ionização de parafinas.

Outro trabalho em desenvolvimento é separação dos eventos observados por DSC. A proposta é separar os eventos por centrifugação e acompanhar a separação por DSC. Os espectros de APCI(+)-FT-ICR MS da caracterização das amostras já obtidas pela separação mostrou uma gaussiana por MS correspondente a cada evento observado por DSC. Tais trabalhos deverão ser continuados.

7. Referências

- ¹ Disponível em: Key world 2017 - <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf>. Acessado em 29 de junho de 2018.
- ² Disponível em: http://www.anp.gov.br/images/DADOS_ESTATISTICOS/Reservas/Boletim_Reservas_2017.pdf. Acessado em 29 de junho de 2018.
- ³ ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS). Annual Book of ASTM Standards. Petroleum products, lubricants, and fossil fuels. 2011
- ⁴ SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. 5 ed. Boca Raton: CRC Press, 2014b.
- ⁵ VALINEJAD, R.; NAZAR, A. R. S. "An experimental design approach for investigating the effects of operating factors on the wax deposition in pipelines." *Fuel*. **106**: 843-850, 2013.
- ⁶ FILGUEIRAS, P. R.; PORTELA, N. A.; SILVA, S. R. C.; CASTRO, E. V. R.; OLIVEIRA, L. M. S. L.; DIAS, J. C. M.; NETO, A. C.; ROMÃO, W.; POPPI, R. J. Determination of Saturates, Aromatics, and Polars in Crude Oil by ¹³C RMN and Support Vector Regression with Variable Selection by Genetic Algorithm. *Energy Fuels*, **30**, 1972–1978, 2016.
- ⁷ CARDOSO, F. M. R. **Estudo da precipitação de asfaltenos em petróleos induzida por gases a alta pressão**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014. 158 p.
- ⁸ YASIN, G.; BHANGER, M. I.; ANSARI, T. M.; NAQVI, S. M. S. R.; ASHRAF, M., AHMAD, K.; TALPUR, F. N. Quality and chemistry of crude oils. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, **4**(3), 53-63, 2013.
- ⁹ DALMASCHIO, G. P. **Caracterização de Compostos Polares no Petróleo por Espectrometria de Massas de Altíssima Resolução e Exatidão – ESI(±)-FT-ICR MS**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2012. 85 p.

-
- ¹⁰ SILVA, S.L.; SILVA, A.M.S.; RIBEIRO, J.C.; MARTINS, F.G.; DA SILVA, F.A.; SILVA, C.M. Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Anal Chim Acta*. **707**,18–37, 2011.
- ¹¹ VAZ, B. G. **Petroleômica por FT-ICR MS: Desvendando a Composição de Polares do Petróleo e Derivados**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010. 191 p.
- ¹² SPEIGHT, J. G. The chemistry and technology of petroleum / James G. Speight. 4th ed. Boca Raton, FL: Taylor and Francis Group, LLC, 2006.
- ¹³ GOLDWYN, R.M. The paraffin story. *Plast Reconstr Surg*, **65**(4), pp.517-524, 1980.
- ¹⁴ TOSE, V. L.; CARDOSO, F. M. R.; FLEMING, F. P.; VICENTE, M. A.; SILVA, S. R. C.; AQUIJE, G. M. F. V.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Analyzes of hydrocarbons by atmosphere pressure chemical ionization FT-ICR mass spectrometry using isooctane as ionizing reagent. *Fuel*, **153**, 346–354, 2015.
- ¹⁵ OLIVEIRA, G. E. **Comportamento de fases de parafinas, asfaltenos e ácidos naftênicos de petróleo e influência da presença de aditivos poliméricos**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2006.
- ¹⁶ DOS SANTOS, J.D.S.; FERNANDES, A.C.; GIULIETTI, M. Study of the paraffin deposit formation using the cold finger methodology for Brazilian crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **45**(1-2), pp.47-60, 2004.
- ¹⁷ AIYEJINA, A.; CHAKRABARTI, D.P.; PILGRIM, A.; SASTRY, M.K.S. Wax formation in oil pipelines: A critical review. *International Journal of Multiphase Flow*, **37**(7), 671-694, 2011.
- ¹⁸ HUANG, Z.; ZHENG, S.; FOGLER, H.S. *Wax Deposition: Experimental Characterizations, Theoretical Modeling, and Field Practices*. CRC Press, 2016. 184p.
- ¹⁹ REISTLE, C.E.; BLADE, O.C., Paraffin and congealing-oil problems. *US Government Printing Office*. 348, 1932.

-
- ²⁰ COUTO, B. C. do. **Estudo sobre a porosidade de depósitos parafínicos na indústria do petróleo**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Escola de Química, Rio de Janeiro, 2015.
- ²¹ ROCHA, N.O.; GONZÁLES, G.; VAITSMAN, D.S. Efeito do Campo Magnético na Precipitação de Parafinas. *Quím. Nova*, **21**(1), 11-15, 1998.
- ²² QUAN, Q.; GONG, J.; WANG, W.; GAO, G. Study on the aging and critical carbon number of wax deposition with temperature for crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **130**, 1-5, 2015.
- ²³ GUOZHONG, Z.; GANG, L. Study on the wax deposition of waxy crude in pipelines and its application. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **70**(1-2), 1-9, 2010.
- ²⁴ HAMMAMI, A. AND RAINES, M.A. Paraffin deposition from crude oils: comparison of laboratory results to field data. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 1997.
- ²⁵ GENTILI, D. O.; KHALIL, C. N.; LUCAS, E. F. Avaliação de Aditivos Poliméricos à Base de Éster Fosfórico como Modificadores da Cristalização de Parafina. *polímeros: Ciência e Tecnologia*, **14** (4), 2004.
- ²⁶ SOUZA, L. B. e. **Deposição de parafina em linhas de petróleo. Estudo numérico e experimental**. Tese (doutorado). Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), 2014.
- ²⁷ GILLES, V. **Síntese de novos ésteres graxos naftoquinônicos com atividade inibidora de deposição de parafina e depressora de fluidez em petróleo**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas, UFES, Espírito Santo, 2014. 232 p.
- ²⁸ OLIVEIRA, G. E. **Comportamento de fases de parafinas, asfaltenos e ácidos naftênicos de petróleo e influência da presença de aditivos poliméricos**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2006.

-
- ²⁹ BRUNING, I. R. M. “**Estudo do abaixamento do Ponto de Fluidez de óleos Baianos altamente parafínicos**”. Comunicação Técnica – CENPES/PETROBRAS – 674S – 12801, 1990.
- ³⁰ PASO, K. G.; FLOGGER, H. S. Influence of n-Paraffin Composition on the Aging of Wax-Oil Gels Deposits. *AIChE Journal*, 49, 2003.
- ³¹ ROCHA, N.O.; GONZÁLES, G.; VAITSMAN, D.S. Efeito do Campo Magnético na Precipitação de Parafinas. *Quím. Nova*, 21(1), 11-15, 1998.
- ³² LEMOS, B.C.; GILLES, V.; GONÇALVES, G.R.; DE CASTRO, E.V.R.; DELARMELINA, M.; CARNEIRO, J.W.D.M.; GRECO, S.J. Synthesis, structure-activity relationship and evaluation of new non-polymeric chemical additives based on naphthoquinone derivatives as wax precipitation inhibitors and pour point depressants to petroleum. *Fuel*, **220**, 200-209, 2018.
- ³³ HOFFMANN, R.; AMUNDSEN, L. Influence of wax inhibitor on fluid and deposit properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **107**, 12-17, 2013.
- ³⁴ JENNINGS, D.W.; WEISPFENNING, K. Effects of Shear and Temperature on Wax Deposition: Coldfinger Investigation with a Gulf of Mexico Crude Oil. *Energy Fuels*, **19**, 1376-1380, 2005.
- ³⁵ JENNINGS, D.W.; WEISPFENNING, K. Effect of Shear on the Performance of Paraffin Inhibitors: Coldfinger Investigation with Gulf of Mexico Crude Oils. *Energy Fuels*, **20**, 2457-2464, 2006.
- ³⁶ PEDERSEN, K.S.; RØNNINGSEN, P.H. Influence of Wax Inhibitors on Wax Appearance Temperature, Pour Point, and Viscosity of Waxy Crude Oils. *Energy Fuels*, **17**, 321-328, 2003.
- ³⁷ HUTTER, J. L.; HUDSON, S.; SMITH, C.; TERTEVAK, A.; ZHANG, J. Banded Crystallization of Tricosane in the Presence of kinetic Inhibitors During Direcional Solid Cation. *Journal of Crystal Growth*, **273**, 292-302, 2004.
- ³⁸ YANG, F.; ZHAO, Y.; SJÖBLOM, J.; LI, C.; PASO, K.G. Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: a critical review. *J Dispers Sci Technol*, **36**(2), 213-225, 2015.

-
- ³⁹ RODRIGUES, É.V.; SILVA, S.R.; ROMÃO, W.; CASTRO, E.V.; FILGUEIRAS, P.R. Determination of crude oil physicochemical properties by high-temperature gas chromatography associated with multivariate calibration. *Fuel*, **220**, pp.389-395, 2018.
- ⁴⁰ LÉTOFFÉ, J.M.; CLAUDY, P.; GARCIN, M.; VOLLE, J.L. Evaluation of crystallized fractions of crude oils by differential scanning calorimetry: Correlation with gas chromatography. *Fuel*, **74**(1), 92-95, 1995.
- ⁴¹ ROBUSTILLO, M.D.; COTO, B.; MARTOS, C.; ESPADA, J.J. Assessment of different methods to determine the total wax content of crude oils. *Energy Fuels*, **26**(10), 6352-6357, 2012.
- ⁴² COUTINHO, J.A.; RUFFIER-MERAY, V. Experimental measurements and thermodynamic modeling of paraffinic wax formation in undercooled solutions. *Ind. Eng Chem Res*, **36**(11), 4977-4983, 1997.
- ⁴³ COTO, B.; MARTOS, C.; ESPADA, J.J.; ROBUSTILLO, M.D.; MERINO-GARCÍA, D.; PEÑA, J.L. A new DSC-Based method to determine the wax porosity of mixtures precipitated from crude oils. *Energy Fuels*, **25**(4), 1707-1713, 2011.
- ⁴⁴ BOUKADI, A.; PHILP, R.P.; THANH, N.X. Characterization of paraffinic deposits in crude oil storage tanks using high temperature gas chromatography. *Appl Geochem.*, **20**, 1974–1983, 2005.
- ⁴⁵ COTO, B.; COUTINHO, J. A. P.; MARTOS, C.; ROBUSTILLO, M. D.; ESPADA, J. J.; PEÑA, J. L. Assessment and improvement of n-paraffin distribution obtained by HTGC to predict accurately crude oil cold properties. *Energy Fuels*, **25**, 1153–1160, 2011.
- ⁴⁶ KHAN, R.L.; SHARMA, R.L.; NAUTIYAL, S.P.; AGRAWAL, K.M.; SCHMIDT, P. Structural characterization of solid n-paraffin components derived from Mukta crude oil. *Pet Sci Technol*, **18**, 889–899, 2000.
- ⁴⁷ BORTHAKUR, A.; SARMAH, M. K.; LASKAR, N. C.; BARUAH, R. K.; MUNSHI, S. High molecular weight waxes from Short Path Distillates of vacuum residue. *Fuel Processing Technology*, **92**, 2360–2365, 2011.

-
- ⁴⁸ ESPADA, J. J.; FERNÁNDEZ, S.; VELASCO, L.; COTO, B. Evaluation of different methodologies to determine the n-paraffin distribution of petroleum fractions. *Fuel*, **109**, 470–475, 2013.
- ⁴⁹ LU, H.; SHI, Q.; LU, J.; SHENG, G.; PENG, P. A.; HSU, C. S. Petroleum sulfur biomarkers analyzed by comprehensive two-dimensional gas chromatography sulfur specific detection and mass spectrometry. *Energy Fuels*. **27**, 7245–7251, 2013.
- ⁵⁰ SILVA R. C., SILVA R. S. F., DE CASTRO E. V. R., PETERS K. E., AZEVEDO D. A. Extended diamondoid assessment in crude oil using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. *Fuel*. **112**, 125–133, 2013.
- ⁵¹ LI, S.; CAO, J.; HU, S. Analyzing hydrocarbon fractions in crude oils by two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry under reversed-phase column system. *Fuel*, **158**, 191–199, 2015.
- ⁵² SOARES, R.F.; PEREIRA, R.; SILVA, R.S.; MOGOLLON, L.; AZEVEDO, D.A. Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry: new biomarker parameter proposition for the characterization of biodegraded oil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **24**(10), 1570-1581, 2013.
- ⁵³ COUTINHO, D.M.; FRANÇA, D.; VANINI, G.; MENDES, L.A.N.; GOMES, A.O.; PEREIRA, V.B.; ÁVILA, B.M.; AZEVEDO, D.A. Rapid hydrocarbon group-type semi-quantification in crude oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Fuel*, **220**, 379-388, 2018.
- ⁵⁴ VANINI, G.; PEREIRA, V.B.; ROMÃO, W.; GOMES, A.O.; OLIVEIRA, L.M.S.; DIAS, J.C.M.; AZEVEDO, D.A. Analytical advanced techniques in the molecular-level characterization of Brazilian crude oils. *Microchemical Journal*, **137**, 111-118, 2018.
- ⁵⁵ LI, S.; CAO, J.; HU, S. Analyzing hydrocarbon fractions in crude oils by two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry under reversed-phase column system. *Fuel*, **158**, 191–199, 2015.
- ⁵⁶ VON MÜHLEN, C.; ZINI, C.A.; CARAMÃO, E.B.; MARRIOTT, P.J. Characterization of petrochemical samples and their derivatives by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Química Nova*, **29**(4), pp.765-775, 2006.

-
- ⁵⁷ SCHOENMAKERS, P.J.; OOMEN, J.L.; BLOMBERG, J.; GENUIT, W.; VAN VELZEN, G. Comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatography and gas chromatography–mass spectrometry for the characterization of complex hydrocarbon mixtures. *J Chromatogr A*, **892**(1), 29-46, 2000.
- ⁵⁸ VENTURA, G.T.; KENIG, F.; REDDY, C.M.; FRYSSINGER, G.S.; NELSON, R.K.; VAN MOOY, B.; GAINES, R.B. Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC× GC). *Org. Geochem.*, **39**(7), 846-867, 2008.
- ⁵⁹ SILVA, S.L.; SILVA, A.M.S.; RIBEIRO, J.C.; MARTINS, F.G.; DA SILVA, F.A.; SILVA, C.M. Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Anal Chim Acta*. **707**, 18–37, 2011.
- ⁶⁰ COOKSON, D.J.; SMITH, B.E. Determination of structural characteristics of saturates from diesel and kerosine fuels by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry. *Anal. Chem.*, **57**(4), pp.864-871, 1985.
- ⁶¹ WOODS, J.; KUNG, J.; KINGSTON, D.; KOTLYAR, L.; SPARKS, B.; MCCracken. Canadian Crudes: A Comparative Study of SARA Fractions from a Modified HPLC Separation Technique. *Oil Gas Sci Technol*. **63**, 151–163, 2008.
- ⁶² SPEIGHT, R.J.; ROURKE, J.P.; WONG, A.; BARROW, N.S.; ELLIS, P.R.; BISHOP, P.T.; SMITH, M.E. ¹H and ¹³C solution-and solid-state RMN investigation into wax products from the Fischer–Tropsch process. *Solid State Nucl. Mag.*, **39**(3), pp.58-64, 2011.
- ⁶³ MARSHALL, A.G. AND RODGERS, R.P., 2008. Petroleomics: Chemistry of the underworld. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(47), pp.18090-18095.
- ⁶⁴ GARNER, S.A., JUYAL, P., HART, C., PODGORSKI, D., MCKENNA, A.M., ZIGLIO, C.M., RODGERS, R.P., ALLENSON, S.J. AND MARSHALL, A.G. Analysis and Comparison of Paraffinic Field Deposits to Cold Finger Deposits on a Brazilian Campos Basin Crude Oil. In: *Offshore Technology Conference*, Houston, OTC 22660, 2011.
- ⁶⁵ GASPAR, A.; ZELLERMANN, E.; LABABIDI, S.; REECE, J.; SCHRADER, W.

Characterization of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Heavy Crude Oil Fractions by Atmospheric Pressure Laser Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels*, **26**, 3481–3487, 2012.

⁶⁶ ROMÃO, W. **Novas Aplicações da Espectrometria de Massas em Química Forense**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010. 201p.

⁶⁷ HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; SKOOG, D. A. **Princípios de Análise Instrumental**. São Paulo: Bookman Companhia, 2009.

⁶⁸ J. Throck Watson, O. David Sparkman. **Introduction to mass spectrometry: instrumentation, applications, and strategies for data interpretation**. England: Editora John Wiley & Sons Ltd, 2007.

⁶⁹ EKMAN, R.; SILBERRING, J.; WESTMAN-BRINKMALM, A.; KRAJ, A.; **Mass Spectrometry: Instrumentation, Interpretation, and Applications**. New Jersey: Editora John Wiley & Sons Ltd, 2009.

⁷⁰ PEREIRA, T. M. C. **Aplicações da Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclôtrônica de Íons por Transformada de Fourier (FT-ICR MS) em Petroleômica**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013. 140 p.

⁷¹ VASCONCELOS, G. A. **Estendendo a Caracterização dos Compostos Nitrogenados em Resíduo se Vácuo por FT-ICR MS**. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016. 101 p.

⁷² WELTHAGEN, W.; SCHNELLE-KREIS, J.; ZIMMERMANN, R. Search criteria and rules for comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry analysis of airborne particulate matter. *J. Chromatogr. A*, **1019**, 233–249, 2003.

⁷³ BARROS, E.V.; DIAS, H.P.; GOMES, A.O.; RODRIGUES, R.R.; MOURA, R.R.; SAD, C.M.; FREITAS, J.C.; NETO, A.C.; AQUJE, G.M.; ROMÃO, W. Study of Degradation of Acid Crude Oil by High Resolution Analytical Techniques. *J Pet Sci Eng.*, **154**, 194-203, 2017.

-
- ⁷⁴ PEREIRA, T. M. C.; VANINI, G.; TOSE, L. V.; CARDOSO, F. M. R.; FLEMING, F. P.; ROSA, P. T. V.; THOMPSON, C. J.; CASTRO, E. V. R.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. FTICR MS analysis of asphaltenes: Asphaltenes go in, fullerenes come out. *Fuel* **131**, 49–58, 2014.
- ⁷⁵ PEREIRA, T. M. C.; VANINI, G.; OLIVEIRA E. C. S.; CARDOSO, F. M. R.; FLEMING, F. P.; NETO, A. C.; LACERDA, V. JR.; CASTRO, E. V. R.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. An evaluation of the aromaticity of asphaltenes using atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry – APPI(±)FT-ICR MS. *Fuel* **118**, 348–357, 2014.
- ⁷⁶ KLEIN, G.C.; ANGSTRÖM, A.; RODGERS, R.P.; MARSHALL, A.G. Use of saturates/aromatics/resins/asphaltenes (SARA) fractionation to determine matrix effects in crude oil analysis by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy fuels*, **20**(2), 668-672, 2006.
- ⁷⁷ TERRA, L. A.; FILGUEIRAS, P. R.; TOSE, L. V.; ROMÃO, W.; SOUZA, D. D.; DE CASTRO, E. V. R.; DE OLIVEIRA, M. S. L.; DIAS, J. C. M.; POPPI, R. J. Petroleomics by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry coupled to partial least squares with variable selection methods: prediction of the total acid number of crude oils. *Analyst*, **139**, 4908–4916, 2014.
- ⁷⁸ VAZ, B.G.; ABDELNUR, P.V.; ROCHA, W.F.; GOMES, A.O.; PEREIRA, R.C. Predictive petroleomics: measurement of the total acid number by electrospray Fourier transform mass spectrometry and chemometric analysis. *Energy Fuels*, **27**(4), 1873-1880, 2013.
- ⁷⁹ MARSHALL, A.G.; RODGERS, R.P. Petroleomics: the next grand challenge for chemical analysis. *Accounts of Chemical Research*, **37**(1), 53-59, 2004.
- ⁸⁰ COMISAROW MB; MARSHALL AG. Frequency-sweep Fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy. *Chem Phys Lett*, **26**, 489-490, 1974.
- ⁸¹ LORENTE, E.; BERRUECO, C.; HEROD, A. A.; MILLAN, M.; KANDIYOTI, R. The detection of high-mass aliphatics in petroleum by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **26**, 1581–1590, 2012.

-
- ⁸² PANTOJA, P.A.; MENDES, M.A.; NASCIMENTO, C.A.O. Contribution of mass spectrometry in assessing quality of petroleum fractions: The use of mass spectrometry for assessing asphaltenes. *J Pet. Sci. Eng.*, **109**, 198-205, 2013.
- ⁸³ PINTO, F.E.; SILVA, C.F.; TOSE, L.V.; FIGUEIREDO, M.A.; SOUZA, W.C.; VAZ, B.G.; ROMÃO, W. Evaluation of Adsorbent Materials for the Removal of Nitrogen Compounds in Vacuum Gas Oil by Positive and Negative Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels*, **31**(4), 3454-3464, 2017.
- ⁸⁴ DIAS, H.P.; DIXINI, P.V.; ALMEIDA, L.C.; VANINI, G.; CASTRO, E.V.; AQUJE, G.M.; GOMES, A.O.; MOURA, R.R.; LACERDA, V.; VAZ, B.G.; ROMÃO, W. Evidencing the crude oil corrosion by Raman spectroscopy, atomic force microscopy and electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Fuel*, **139**, 328-336, 2015.
- ⁸⁵ LIU, Y.; KUJAWINSKI, E.B. Chemical composition and potential environmental impacts of water-soluble polar crude oil components inferred from ESI FT-ICR MS. *PloS one*, **10**(9), e0136376, 2015.
- ⁸⁶ HOURANI, N.; MULLER, H.; ADAM, F.M.; PANDA, S.K.; WITT, M.; AL-HAJJI, A.A.; SARATHY, S.M. Structural level characterization of base oils using advanced analytical techniques. *Energy Fuels*, **29**(5), 2015.
- ⁸⁷ PURCELL, J.M.; HENDRICKSON, C.L.; RODGERS, R.P.; MARSHALL, A.G. Atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for complex mixture analysis. *Anal. Chem.*, **78**(16), 5906-5912, 2006.
- ⁸⁸ CRAWFORD, K.E.; CAMPBELL, J.L.; FIDDLER, M.N.; DUAN, P.; QIAN, K.; GORBATY, M.L.; KENTTÄMAA, H.I. Laser-induced acoustic desorption/Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for petroleum distillate analysis. *Anal. Chem.*, **77**(24), 7916-7923, 2005.
- ⁸⁹ GAO, J.; BORTON, D.J.; OWEN, B.C.; JIN, Z.; HURT, M.; AMUNDSON, L.M.; MADDEN, J.T.; QIAN, K.; KENTTÄMAA, H.I. Laser-induced acoustic desorption/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **22**(3), 531-538, 2011.
- ⁹⁰ WU, C.; QIAN, K.; NEFLIU, M.; COOKS, R. G. Ambient Analysis of Saturated

Hydrocarbons Using Discharge-Induced Oxidation in Desorption Electrospray Ionization. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **21**, 261–267, 2010.

⁹¹ HOURIET, R.; PARISOD, G.; GAUMANN, T. The mechanism of chemical ionization of n-paraffins. *J Am. Chem. Soc.*, **99**(11), 1977.

⁹² CAMPBELL, J. L.; CRAWFORD, K. E.; KENTTÄMAA, H. I. Analysis of Saturated Hydrocarbons by Using Chemical Ionization Combined with Laser-Induced Acoustic Desorption/Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **76**(4), 959–963, 2004.

⁹³ JIN, C.; VIIDANOJA, J.; LI, M.; ZHANG, Y.; IKONEN, E., ROOT, A., ROMANCZYK, M., MANHEIM, J., DZIEKONSKI, E. AND KENTTAMAA, H.I. Comparison of Atmospheric Pressure Chemical Ionization and Field Ionization Mass Spectrometry for the Analysis of Large Saturated Hydrocarbons. *Anal Chem.*, **88**(21), 2016.

⁹⁴ GAO, J.; OWEN, B.C.; BORTON, D.J.; JIN, Z.; KENTTÄMAA, H.I. HPLC/APCI mass spectrometry of saturated and unsaturated hydrocarbons by using hydrocarbon solvents as the APCI reagent and HPLC mobile phase. *J Am. Soc. Mass Spectr.*, **23**(5), 2012.

⁹⁵ MAROTTA, E.; PARADISI, C. A mass spectrometry study of alkanes in air plasma at atmospheric pressure. *J Am Soc Mass Spectr*, **20**, 2009.

⁹⁶ YANG, Z.; ATTYGALLE, A.B. Aliphatic hydrocarbon spectra by helium ionization mass spectrometry (HIMS) on a modified atmospheric-pressure source designed for electrospray ionization. *J Am. Soc. Mass Spectr.*, **22**(8), 2011.

⁹⁷ HORNING, E.C.; HORNING, M.G.; CARROLL, D.I.; DZIDIC, I.; STILLWELL, R.N. New picogram detection system based on a mass spectrometer with an external ionization source at atmospheric pressure. *Anal Chem*, **45**(6), 1973.

⁹⁸ DE HOFFMANN, E.; STROOBANT, V. Mass spectrometry: principles and applications. 3th ed. England: John Wiley & Sons; 2007.

⁹⁹ NYADONG, L.; QUINN, J. P.; HSU, C. S.; HENDRICKSON, C. L.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Atmospheric Pressure Laser-Induced Acoustic Desorption

Chemical Ionization Mass Spectrometry for Analysis of Saturated Hydrocarbons. *Anal. Chem.* **84**, 7131–7137, 2012.

¹⁰⁰ YOSHIMURA, K.; PRZYBILLA, L.; ITO, S.; BRAND, J. D.; WEHMEIR, M.; RÄDER, H. J.; MÜLLEN, K. Characterization of large synthetic polycyclic aromatic hydrocarbons by MALDI-and LD-TOF mass spectrometry. *Macromol. Chem. Physic.*, **202**(2), 2001.

¹⁰¹ GHISLAIN, T.; FAURE, P.; MICHELS, R. Detection and monitoring of PAH and Oxy-PAHs by high resolution mass spectrometry: comparison of ESI, APCI and APPI source detection. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **23**(3), 2012.

¹⁰² OWEN, B. C.; GAO, J.; BORTON, D. J.; AMUNDSON, L. M.; ARCHIBOLD, E. F.; TAN, X.; KENTTÄMAA, H. I. Carbon disulfide reagent allows the characterization of nonpolar analytes by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **25**(14), 1924-1928, 2011.

¹⁰³ DIAS, H. P.; DIXINI, P. V.; ALMEIDA, L. C. P.; VANINI, G.; CASTRO, E. V. R.; AQUÍJE, G. M. F. V.; GOMES, A. O.; MOURA, R. R.; LACERDA, V. JR.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Evidencing the crude oil corrosion by Raman spectroscopy, atomic force microscopy and electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Fuel* **139**, 328–336, 2015.

¹⁰⁴ FREITAS, S.; MALACARNE, M. M.; ROMÃO, W.; DALMASCHIO, G. P.; CASTRO, E. V. R.; CELANTE V. G.; FREITAS, M. B. J. G. Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy. *Fuel* **104**, 656–663, 2013.

¹⁰⁵ DALMASCHIO, G. P.; MALACARNE, M. M.; DE ALMEIDA, V. M. D. L.; PEREIRA, T. M. C.; GOMES, A. O.; DE CASTRO, E. V. R.; GRECO, S. J.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Characterization of polar compounds in a true boiling point distillation system using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Fuel* **115**, 190–202, 2014.

¹⁰⁶ ROMÃO, W.; TOSE, L. V.; VAZ, B. G.; SAMA, S. G.; LOBINSKI, R.; GIUSTI, P.; CARRIER, H.; BOUYSSIERE, B. Petroleomics by Direct Analysis in Real Time-Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **27**, 182–1850, 2016.

-
- ¹⁰⁷ OLIVEIRA, E. C. S.; NETO, A. C.; LACERDA, V. JR.; CASTRO, E. V. R.; DE MENEZES, S. M. C. Study of Brazilian asphaltene aggregation by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Fuel* **117**, 146–151, 2014.
- ¹⁰⁸ ZORZENÃO, P.C.; MARIATH, R.M.; PINTO, F.E.; TOSE, L.V.; ROMÃO, W.; SANTOS, A.F.; SCHEER, A.P.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J.; YAMAMOTO, C.I. Asphaltenes subfractions extracted from Brazilian vacuum residue: Chemical characterization and stabilization of model water-in-oil (W/O) emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **160**, 1-11, 2018.
- ¹⁰⁹ PINTO, F.E.; SILVA, C.F.; TOSE, L.V.; FIGUEIREDO, M.A.; SOUZA, W.C.; VAZ, B.G.; ROMÃO, W. Evaluation of adsorbent materials for the removal of nitrogen compounds in vacuum gas oil by positive and negative electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, **31**(4), 3454-3464, 2017.
- ¹¹⁰ CARVALHO, V.V.; VASCONCELOS, G.A.; TOSE, L.V.; SANTOS, H.; CARDOSO, F.M.; FLEMING, F.; ROMÃO, W.; VAZ, B.G. Revealing the chemical characterization of asphaltenes fractions produced by N-methylpyrrolidone using FTIR, molecular fluorescence, ¹H RMN, and ESI (±) FT-ICR MS. *Fuel*, **210**, 514-526, 2017.
- ¹¹¹ NASCIMENTO, P.T.; SANTOS, A.F.; YAMAMOTO, C.I.; TOSE, L.V.; BARROS, E.V.; GONÇALVES, G.R.; FREITAS, J.C.; VAZ, B.G.; ROMÃO, W.; SCHEER, A.P. Fractionation of asphaltene by adsorption onto silica and chemical characterization by atmospheric pressure photoionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, fourier transform infrared spectroscopy coupled to attenuated total reflectance, and proton nuclear magnetic resonance. *Energy & Fuels*, **30**(7), 5439-5448, 2016.
- ¹¹² PINTO, F.E.; BARROS, E.V.; TOSE, L.V.; SOUZA, L.M.; TERRA, L.A.; POPPI, R.J.; VAZ, B.G.; VASCONCELOS, G.; SUBRAMANIAN, S.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Fractionation of asphaltenes in n-hexane and on adsorption onto CaCO₃ and characterization by ESI (+) FT-ICR MS: Part I. *Fuel*, **210**, 790-802, 2017.
- ¹¹³ VASCONCELOS, G.A.; PEREIRA, R.C.; SANTOS, C.D.F.; CARVALHO, V.V.; TOSE, L.V.; ROMÃO, W.; VAZ, B.G. Extraction and fractionation of basic nitrogen compounds in vacuum residue by solid-phase extraction and characterization by

ultra-high resolution mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, **418**, pp.67-72, 2017.

¹¹⁴ SPEIGHT, R. J.; ROURKE, J. P.; WONG, A.; BARROW, N. S.; ELLIS, P.; BISHOP, P. T.; SMITH, M. E. ¹H and ¹³C solution- and solid-state RMN investigation into wax products from the Fischer–Tropsch process. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **39(3)**, 58–64, 2011.

¹¹⁵ SPERBER, O.; KAMINSKY, W.; GEIßLER, A. Structure analysis of paraffin waxes by ¹³C-RMN spectroscopy. *Petr. Sci. Technol.* **23**, 47–54, 2005.

¹¹⁶ ALCAZAR-VARA, L. A.; GARCIA-MARTINEZ, J. Á.; BUENROSTRO-GONZALEZ, E. Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems. *Fuel*, **93**, 200–212, 2012.

¹¹⁷ ESPADA, J. J.; COUTINHO, J. A.; PEÑA, J. L. Evaluation of Methods for the Extraction and Characterization of Waxes from Crude Oils. *Energy Fuels*, **21**, 1837–1843, 2010.

¹¹⁸ DEURSEN, M.V.; BEENS, J.; REIJENGA, J.; LIPMAN, P.; CRAMERS, C. Group-type identification of oil samples using comprehensive Two-dimensional gas chromatography coupled to a time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-TOF). *J. High Resol. Chromatogr.*, **23**, 507–510, 2000.

¹¹⁹ MARTOS, C.; COTO, B.; ESPADA, J. J.; ROBUSTILLO, M. D.; GÓMEZ, S.; PEÑA, J. L. Experimental Determination and Characterization of Wax Fractions Precipitated as a Function of Temperature. *Energy Fuels* **22**, 708–714, 2008.

¹²⁰ COTO, B.; MARTOS, C.; ESPADA, J. J.; ROBUSTILLO, M. D.; PEÑA, J. L. Analysis of paraffin precipitation from petroleum mixtures by means of DSC: Iterative procedure considering solid-liquid equilibrium equation. *Fuel*, **89**, 1087–1094, 2010.

¹²¹ AUE, D.H.; GUIDONI, M.; BETOWSKI, LD. Ab initio calculated gas-phase basics of polynuclear aromatic hydrocarbons, *Int. J. Mass Spectrom.* **201**, 283-95, 2000.

¹²² ZÍLIO, E.L.; PINTO, U.B. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. *Bol. Téc. PETROBRAS*, Rio de Janeiro, **45(1)**, pp.21-25, 2002.

-
- ¹²³ THOMAS, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2004. 271p.
- ¹²⁴ GOMES, E. A. de S. Estudo da cristalização das parafinas em sistemas solvente/tensoativo/água. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Centro de Tecnologia, Natal, RN, 2009.
- ¹²⁵ LU, H.; SHI, Q.; LU, J.; SHENG, G.; PENG, P. A.; HSU, C. S. Petroleum sulfur biomarkers analyzed by comprehensive two-dimensional gas chromatography sulfur specific detection and mass spectrometry. *Energy Fuels*. **27**, 7245–7251, 2013.
- ¹²⁶ SILVA R. C., SILVA R. S. F., DE CASTRO E. V. R., PETERS K. E., AZEVEDO D. A. Extended diamondoid assessment in crude oil using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. *Fuel*. **112**, 125–133, 2013.
- ¹²⁷ LI, S.; CAO, J.; HU, S. Analyzing hydrocarbon fractions in crude oils by two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry under reversed-phase column system. *Fuel*, **158**, 191–199, 2015.
- ¹²⁸ SOUZA, L.M.; TOSE, L.V.; CARDOSO, F.M.R.; FLEMING, F.P.; PINTO, F.E.; KUSTER, R.M.; FILGUEIRAS, P.R.; VAZ, B.G.; ROMÃO, W. Evaluating the effect of ion source gas (N₂, He, and synthetic air) on the ionization of hydrocarbon, condensed aromatic standards, and paraffin fractions by APCI (+) FT-ICR MS. *Fuel*, **225**, 632-645, 2018.